

MEDIOAMBIENTE EN IBEROAMÉRICA

Visión desde la Física y la Química en los albores del Siglo XXI

Juan F. Gallardo Lancho
(Editor y coordinador)



**Sociedad Iberoamericana
de Física y Química Ambiental**



Tomo III

MEDIO AMBIENTE EN IBEROAMERICA

IV CONGRESO IBEROAMERICANO DE FÍSICA Y QUÍMICA AMBIENTAL

(IV C.i.F.yQ.A.)

Cáceres (España)

Mayo (2006)

TOMO III-A

**Sociedad Iberoamericana
de Física y Química Ambiental**

<www.sifyqa.org.es>

Juan F. Gallardo Lancho
(Editor y Coordinador)

Juan F. Gallardo Lancho
(compilador)

APOYO TÉCNICO:

Lorena Alonso López

(Becaria CSIC)

Jesús Hernández Pombero

(Técnico CSIC)

© SiFyQA www.sifyqa.org.es.

RESERVADOS TODOS LOS DERECHOS.

PROHIBIDA LA REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL DE ESTA
OBRA POR CUALQUIER PROCEDIMIENTO, INCLUIDA
LA FOTOCOPIA, SIN PERMISO ESCRITO DEL EDITOR

I.S.B.N.: 978-84-611-0352-2.

Impreso en España

Printed in Spain

Complejo Cultural "San Francisco".
Diputación Provincial de Cáceres.
CÁCERES (España)

Imprenta:

Diputación Provincial de Badajoz.

BADAJOZ (España).

Sección VII. Salud y Ambiente

BARRIGÓN, J. M.: Ambientes sonoros, ambientes urbanos, sonido, ruido y salud.....	17
COSTA, J. L., F. BEDMAR, V. APARICIO y P. DANIEL: Transporte de atrazina desde un cultivo de maíz en el sudeste de la Provincia de Buenos Aires (Argentina)	23
CRUZ, A., M. JUÁREZ, P. MIRANDA y I. ARELLANO: Determinación de metales en atún enlatado por espectroscopía de absorción atómica	31
DE MESQUITA FILHO, M. V., A. F. SOUZA: Produção de couve e teores de metais pesados em decorrência da aplicação de cama-de-suíno proveniente da asa alimentos (Brasil)	41
GAMBOA RODRÍGUEZ, M. T. y R. GAMBOA ALDECO: Efectos genotóxicos en una población infantil expuesta a hidrocarburos policíclicos aromáticos en el aire de regiones con actividad petrolera en el sureste de México.....	49
GARCÍA-GÓMEZ, R. S., P. CASTILLO, F. G. RUIZ, L. R. VALENCIA y C. DURÁN: Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en muestras de ostiones frescos y en mejillones y pollo ahumados a la leña.....	59
GONZÁLEZ-VALDEZ, E., E. MANZANARES, H. RENÉ, C. LETCHIPIA, G. MERCADO, M. SALAS y L. GUZMÁN: Nivel de plomo en sangre en los grupos de alto riesgo en la comunidad de Vetagrande, Zacatecas (México)	69
GROISS BUIZA, J., R. BAJO GÓMEZ, J. F. SÁNCHEZ CANCHO y J. M. RAMOS ACEITERO: Estudio epidemiológico de intoxicación por plomo (Saturnismo) en 102 personas de una misma ciudad española	75
JUÁREZ JUÁREZ, M., A. CRUZ, P. MIRANDA y E. TINAJERO: Análisis de contaminantes metálicos en alimentos enlatados	83
MARTINS, S. S. y M. ^a T, VASCONCELOS: Níveis de benzeno e tolueno no fumo inalável de cigarros	91
MÉNDEZ SIERRA, J. A., J. M. BARRIGÓN, A. TALAMINOS, V. GÓMEZ, J. M. VAQUERO y R. VÍLCHEZ: Estudio del ruido urbano en Zafra (Badajoz, España)	97
TORO, R., M. A. LEIVA y R. G. E. MORALES: Concentraciones críticas de MP-10 en la atmósfera de la ciudad de Santiago (Chile).....	105

AMBIENTES SONOROS, AMBIENTES URBANOS

SONIDO, RUIDO Y SALUD

Juan Miguel Barrigón Morillas

*Laboratorio de Acústica, Escuela Politécnica. Universidad de Extremadura
Avenida de la Universidad s/n. Cáceres 10071. <barrigon@unex.es>.*

SONOROUS ENVIRONMENTS, URBAN ENVIRONMENTS: SOUND, NOISE AND HEALTH

Abstract:

We present here a review of the interrelations between noise, health, and environment. For space restrictions, we are going to present only a general overview of the problem and of their more relevant aspects, paying special attention to the urban environment. The most important facets of noise problems in those environments could be summarized in four items: (a) noise effects, (b) sonorous indices valid for the prediction of noise effects, (c) to set up the relations dose-response and (d) the methodology for the study of the urban noise and the measure of those indices.

Key words: Urban noise, noise effects, noise maps.

Resumen ampliado

El sonido, en su acepción más negativa, el ruido, debe, y es considerado en la actualidad (1), como un factor más a tener en cuenta en salud ambiental. En realidad, algunas definiciones de ruido utilizadas a menudo en Acústica Ambiental¹, no puede entenderse sin la interacción sonido-salud.

El ruido tiene efectos negativos sobre las personas en muy diferentes ambientes o circunstancias y de muy distintas formas (2). En algunos de esos ambientes el ruido puede ser considerado, en general, como una circunstancia perseguida y deseada, que provoca al individuo satisfacción sensorial o afectiva. Pero, en muchos otros casos, no es deseado e, incluso, nos es imposible controlar los sonidos que llegan hasta nosotros. Los ruidos en el trabajo, en las calles de nuestras ciudades, los ruidos de nuestros vecinos, de nuestros electrodomésticos, *etc.* Muchos ambientes distintos, muchas circunstancias diferentes, muchas fuentes sonoras, *etc.*

El ambiente urbano viene siendo, tradicionalmente, objeto de estudio desde diferentes ramas científicas y de ingeniería con objetivos a veces concurrentes, a veces dispares. Es este ambiente en el que una gran parte de la población mundial desarrolla una parte importante de su vida, además de ser el ambiente que rodea nuestros hogares, nuestros colegios, nuestros hospitales, *etc.*

En el ambiente urbano el ruido se ha convertido en un problema de primera magnitud (3). La contaminación acústica está presente tanto en países desarrollados como en los que se encuentran en vías de desarrollo. La proporción de personas que habitan en entornos con niveles sonoros perjudiciales para la salud es muy elevada (4).

Los estudios objetivos sobre valores de niveles sonoros y los estudios sobre los efectos de esos niveles sonoros sobre las personas comenzaron a principios del siglo pasado, casi simultáneamente (5) y (6). En la actualidad, se han generalizado y es posible encontrar publicados, en revistas específicas, estudios realizados en ciudades de múltiples países del mundo.

En lo que se refiere al establecimiento de relaciones entre las dosis de ruido recibidas y los efectos negativos ocasionados o a las relaciones entre los valores de los indicadores acústicos y las interferencias que pudiera ocasionar el ruido sobre algunas actividades humanas, existen algunos aspectos muy estudiados, como puede ser la relación entre dosis de ruido y pérdida de la capacidad auditiva en ambientes laborales (7) o el de la interferencia entre el ruido y la comunicación oral (8).

En cambio, si nos centramos en los ambientes urbanos, aun, en la actualidad, es objeto de amplia investigación el establecimiento de relaciones dosis-respuesta. En estos ambientes, pueden ser considerados diferentes efectos y, posiblemente, con una fuerte interrelación entre ellos. Tal vez uno de los efectos de mayor importancia puede ser la pérdida de la calidad del sueño nocturno, debido a la influencia que este hecho puede tener sobre otros muchos aspectos de la salud. Además, pueden ser

¹ Sonido que afecta negativamente al bienestar fisiológico o psicológico de las personas.

considerados otros efectos, bien subjetivos, como molestia, alteraciones en las actividades cotidianas, estrés, cambios en el ánimo, frustración, etc., bien objetivos, como sobresalto, variaciones en la presión sanguínea, cambios en el ritmo cardiaco, efectos sobre el sistema digestivo, etc. A su vez, la intensidad de estos efectos puede encontrarse modificada por razones objetivas, como puede ser la existencia de otros factores estresantes, la genética, el uso de drogas (alcohol, tabaco...), el ejercicio físico, etc., o por razones subjetivas, como la actitud del individuo hacia el ruido, la sensibilidad personal, la percepción del control de la fuente, etc.

El establecimiento de las relaciones dosis-respuesta en ambientes urbanos, requiere, en cualquier caso, por un lado, la realización de estudios sociales, por ejemplo mediante encuestas y, por otro, llegar a un conocimiento de la realidad objetiva, esto es, de los niveles sonoros existentes en el exterior de nuestros hogares.

Un problema añadido a la búsqueda de cualquier relación entre dosis recibida y respuesta ocasionada es la determinación de aquellas características físicas del ruido que influyen de manera determinante en la producción de efectos y la selección del indicador o grupo de indicadores sonoros que permitirán, de forma eficiente, la obtención de previsiones a partir de la de medidas de niveles sonoros, siempre bajo la condición de ser económicamente accesibles (9) y (10).

La realización de estudios sociales sobre los efectos del ruido tiene un inicio en el tiempo casi similar al de los estudios objetivos de niveles sonoros (11). La primera referencia sobre el empleo de encuestas para evaluar el efecto del ruido en ambientes urbanos sobre las personas en sus hogares se realizó en el año 1943 (12). En la actualidad se persigue una normalización en el planeamiento de este tipo de encuestas (13), aunque aún no se ha alcanzado y se plantean encuestas alternativas muy detalladas e incidiendo en la recolección de información paralela (14).

Para la realización de estudios de objetivos de ruido urbano pueden plantearse diferentes estrategias. Genéricamente, podemos diferenciar entre: Métodos informatizados y estudios mediante la realización de medidas in situ.

Los primeros, realizados generalmente mediante diferentes *softwares* comerciales, utilizan diferentes normalizaciones del comportamiento del campo sonoro y presentan algunas ventajas; pero, en todo caso, precisan, tanto en su fase de elaboración, como en la de verificación del modelo obtenido, de la realización de medidas de campo.

Dentro de los segundos existen diferentes estrategias que se fundamentan, básicamente, en aspectos metodológicos asociados a la selección de los puntos de muestreo en los que se realizará la toma de datos (15), más que en el propio procedimiento de medida (10).

En este sentido, el método que ha sido utilizado, desde hace varias décadas, de forma más extendida y común, consiste en la realización de un mapa de ruido mediante la selección de los puntos de muestreo de los niveles sonoros haciendo coincidir una rejilla sobre el plano de la ciudad y seleccionando los puntos de intersección de las líneas que forman la rejilla. En un grupo alternativo de métodos de estudio del ruido urbano, los puntos de muestreo son seleccionados usando una clasificación previa del ruido urbano, bien por barrios, usos de la zona; características urbanísticas, etc. Recientemente (16), dentro de este grupo alternativo, se ha desarrollado un nuevo método, en el que, de forma previa al estudio de campo de las calles de la ciudad, se realiza una categorización de las calles, de acuerdo con su uso como vía de comunicación entre las diferentes zonas de la ciudad y, posteriormente, basándose en dicha categorización, se seleccionan al azar los puntos de muestreo.

Finalmente, mediante la información obtenida de los estudios objetivos de niveles sonoros urbanos y los estudios sociales de efectos del ruido sobre las personas se llega al establecimiento de relaciones dosis-respuesta. La investigación en este campo es intensa y, aun en la actualidad, puede considerarse de gran actividad y muy necesaria. (2), (17), (18), (19) y (20)

Bibliografía:

- (1) "Criterios de salud ambiental. "El ruido", 1983. Organización Mundial de la Salud (OMS), Publicación Científica 454 OPS/OMS.
- (2) "Guías para el ruido comunitario", 2000. Organización Mundial de la Salud (OMS), Berglund, B.; Lindvall, T.; Schwela, D. H. and Goh, K.T. (Eds.)
- (3) "Report Fighting Noise", 1986. Organization for Economic Cooperation and Development (OECD).(OECD Publications, Paris).

- (4) "Libro verde sobre política futura de lucha contra el ruido", 1996. COM (96) 540 final, Bruselas.
- (5) "Measurements of the street noise in New York city", 1926. Free, E.E., *Physical Review*, 27, 507.
- (6) "Psychological Measurements of annoyance as related to pitch and loudness", 1926. Layrd, L. and Coye, K., *Journal of the Acoustical Society of America*, 1, 158-163.
- (7) ISO 1999:1990. "Acoustics – Determination of occupational noise exposure and estimation of noise-induced hearing impairment", International Organization for Standardization, Genève, 1990.
- (8) "Community Noise", 1995. Organización Mundial de la Salud (OMS), Berglund, B. y Lindvall, T. (Eds.).
- (9) "Paradigmas para la investigación de las molestias por ruido", 2001. Miyara, F., Primeras Jornadas sobre el ruido y sus consecuencias en la salud de la población, Buenos Aires.
- (10) ISO 1996-2: 1987. "Description and measurement of environmental noise. Part 2: Acquisition of data pertinent to land use". (International Organization for Standardization, Switzerland).
- (11) "Results of noise surveys. Part I. Noise out-of-doors", 1930. Galt, R.H., *Journal of the Acoustical Society of America*, 2, 30-58.
- (12) "An updated catalog of 521 social surveys of resident' reactions to environmental noise (1943-2000)", 2001. Fields, J.M., Langley Research Center (Contract-20103), NASA/CR-2001-211257. NASA Center for AeroSpace Information (CASI), Hanover.
- (13) ISO/CD 15666, 2000., "Acoustics –Assessment of noise annoyance by means of social and socio-acoustic surveys", Committee Draft, ISO/TC 43/SC 1 N 1284, Newport Beach, USA.
- (14) "Presentación de una encuesta para la realización de estudios sociales sobre el impacto del ruido urbano", 2001. Barrigón Morillas, Vílchez Gómez, R., J.M., Gómez Escobar, V., Méndez Sierra, J.A. Tejeiro Vidal C., Alejandro Bueno, L. y Vaquero Martínez, J.M. *Revista de Acústica*, 33, 27-33.
- (15) "Urban Noise Surveys", 1987. Brown, A.L., and Lam, K.C. *Appl. Acoust.* 20, 23-39.
- (16) "A categorization method applied to the study of urban road traffic noise", 2005. Barrigón Morillas, J.M., Gómez Escobar, V., Méndez Sierra, J.A. y Vílchez Gómez, R., Vaquero Martínez, J.M. y Trujillo Carmona, J. *Acoustical Society of America*, 116, 2844-2852.
- (17) "Annoyance from road traffic noise: a review", 2001. Ouis, D. J. *Environmental Psychology*, 21, 101-120.
- (18) "Longitudinal surveys on effects of changes in road traffic noise annoyance, activity disturbances, and psycho-social well-being", 2004. Öhrström, E. J. *Acoustical Society of America*, 115, 719-729.
- (19) "Noise annoyance from stationary sources: Relationships with exposure metric day-evening-night (DENL) and their confidence intervals", 2004. Miedema, H.M.E. and Vos, H. J. *Acoustical Society of America*, 116, 334-343.
- (20) "Relationship between exposure to multiple noise sources and noise annoyance", 2004. Miedema, H.M.E. J. *Acoustical Society of America*, 116, 949-957.

Transporte de atrazina desde un cultivo de maíz en el sudeste de la Provincia de Buenos Aires (Argentina)

Costa, J. L., F. Bedmar, V Aparicio, P Daniel

Unidad Integrada Balcarce, Facultad de Ciencias Agrarias, UNMDP-EEA INTA, C.C. 276, 7620 Balcarce, Provincia de Buenos Aires; TE 02266 439100; E-mail: jcosta@balcarce.inta.gov.ar.

Atrazine transport from corn in the southeast Argentinean humid pampas

Abstract

Water flow in the unsaturated zone of agricultural soils is of great importance in determining the fate of surface-applied pesticides. The herbicides represent the main class of pesticides responsible for the contamination of groundwater. Atrazine is one of the herbicides more utilized in Argentina for weed control in corn. The doses of application are variables; however 2 kg ha⁻¹ are usual in most parts of the country. To assess the losses of atrazine an experiment was conducted in a field plot in Mar del Plata soil at Balcarce County, Buenos Aires, Argentina. Ceramic soil-water suction samplers were installed at of 1.0 and 1.5 m depths. During the period from August 2001 to October 2005, the concentration of atrazine in the suction water samples were measured at the different depths. Water samples were collected any time that the rainfall was greater than 30 mm. Atrazine concentration was measurement by HPLC. For determining of drainage, the model LEACHM was used. We detected a loss of atrazine of 5 g ha⁻¹ year⁻¹ below the 1.5 m depth average of three years experiment. The atrazine concentration peak was detected just after the application of the herbicide to the soil. The peak of Br⁻ concentration was produced at the same moment as the nitrate and atrazine peaks, which would indicate that part of atrazine moved at the same velocity as the non-interactive tracer. These results suggest that macroporosity cause percolate to occur sooner through macropores

Key words: contamination, solute transport, atrazine, corn, ground water.

Introducción

Los herbicidas representan la principal clase de plaguicidas responsable de la contaminación del agua subterránea (Funari *et al.*, 1995). La predicción de cómo los solutos se mueven a través de la zona no saturada es fundamental para determinar el potencial peligro de contaminación de aguas subterráneas (Costa *et al.* 1994). Los tiempos de residencia de un compuesto contaminante desde la superficie del suelo hasta un acuífero no confinado pueden variar desde años a siglos según la vulnerabilidad del acuífero y las características del producto. Por ello, los estudios actuales de los acuíferos podrían ser un indicador tardío y poco sensible al estado actual de deterioro del sistema de aguas subterráneas en su conjunto (Foster e Hirata, 1998).

Atrazina es uno de los herbicidas más utilizados a nivel mundial. En nuestro país se aplica en forma extensiva en el cultivo de maíz para el control de malezas principalmente latifoliadas y de algunas gramíneas. Dentro del grupo de herbicidas, los más utilizados en Argentina son glifosato (77%), atrazina (6%) y el 17 % restante corresponde a otros herbicidas.

La presencia de Atrazina en el agua subterránea es frecuentemente citada (Flury, 1996; Kolpin *et al.* 1997; Pasquarell y Boyer, 1996; US-EPA, 1990). Según la recopilación exhaustiva de Funari *et al.* (1995), atrazina muestra el mayor grado de frecuencia de contaminación de aguas subterráneas por herbicidas (38 %), presentando niveles de contaminación altamente variables desde 0.1 a 27 µg L⁻¹.

Una de las formas de cuantificar estas pérdidas de contaminantes es a través de la medida de su concentración en la solución del suelo. El objetivo de este trabajo fue cuantificar las pérdidas por lavado de atrazina en un suelo con 4 años de monocultivo de maíz.

Materiales y Métodos

La experiencia se desarrolló durante los ciclos agrícolas 2001-2005 en un ensayo de 420 m² instalado en el partido de Balcarce, Provincia de Buenos Aires (37° 49' 52.44" S; 58° 18' 40.18" W). El suelo donde está instalado el ensayo es un Argiudol Típico (fino, térmico, ilítico,) de la serie Mar del Plata (Tabla 1).

El ensayo cuenta con doce parcelas de 3.5 m por 10 m. En cada parcela se instalaron dos cápsulas de cerámica adosadas a sendos tubos de PVC a 1.0 y 1.5 m de profundidad, en el extremo de cada tubo se colocó un tapón de goma con dos orificios donde se conectaron mangueras de 5 mm de diámetro. Una de las mangueras es de succión y va conectada a un sistema de vacío centralizado y la otra es para la extracción de la muestra desde la cápsula de porcelana, mediante un sistema de vacío individualizado (Figura 1).

Las parcelas fueron sembradas con maíz durante los 4 ciclos y la aplicación de herbicida (2 kg ingrediente activo atrazina ha⁻¹), en cada ciclo, se realizó con una mochila de presión constante a base de CO₂ que arrojaba 174 l ha⁻¹. La concentración de atrazina se analizó en un HPLC Hewlett Packard 1100. El drenaje se estimó utilizando el MODELO LEACHW. Las pérdidas por lavado se estimaron multiplicando el volumen drenado por la concentración de atrazina.

Tabla 1. Carbono orgánico (CO), textura, pH, capacidad de intercambio catiónico (CIC) y humedad gravimétrica (θ_g) a diferentes tensiones de la serie de suelo Mar del Plata.

Profundidad cm	CO	Textura			pH	CI	θ_g a diferentes tensiones		
		Arcilla	Limo	Arena			30 kPa	100 kPa	1500 kPa
		-----%-----				cmol kg ⁻¹	-----kg kg ⁻¹ -----		
0-10	3.9	28.9	38.3	32.8	5.6	27.6	0.31	0.29	0.15
10-20	3.8	29.5	37.6	32.9	5.6	25.7	0.29	0.25	0.16
20-30	2.5	30.2	33.8	36.0	5.8	25.9	0.29	0.24	0.16
30-40	1.8	34.8	29.8	35.4	6.1	23.6	0.31	0.26	0.17
40-50	1.2	40.7	26.2	33.1	6.4	25.9	0.35	0.30	0.20

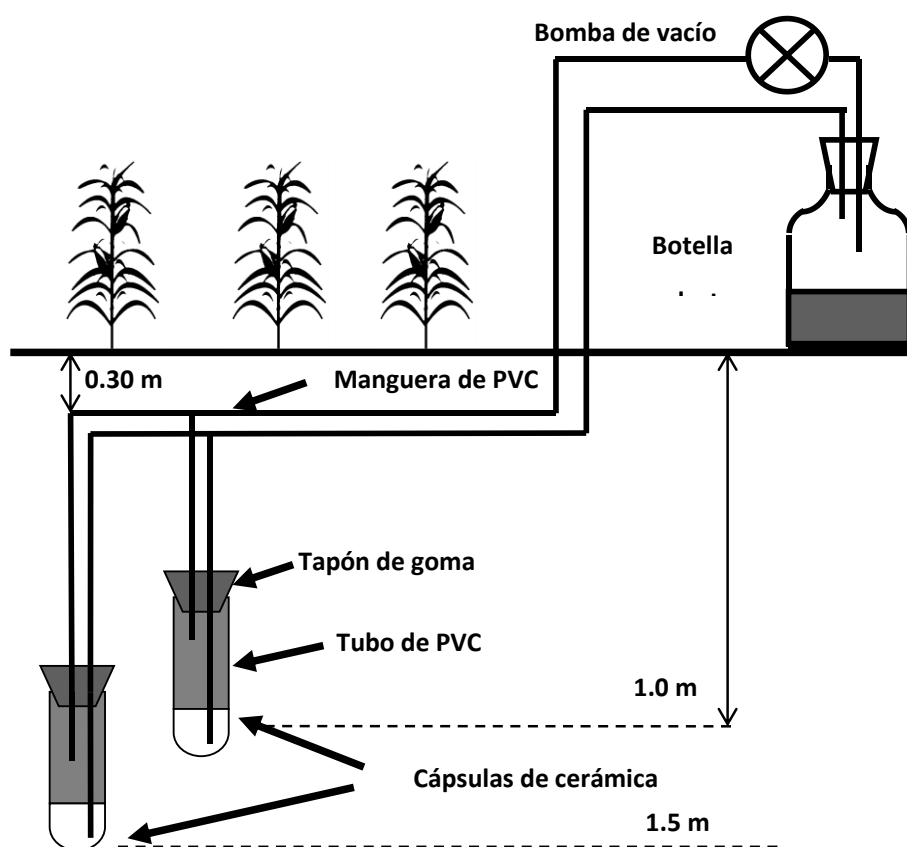


Figura 1. Esquema del sistema de extracción de agua del suelo.

Resultados y Discusión

Las precipitaciones ocurridas entre los años 2001-2003 superaron el promedio histórico 1968. 1997, sin embargo, durante los años 2004 y 2005 las precipitaciones estuvieron incluso levemente por debajo del promedio histórico (Figura 2).

Los picos de concentración de atrazina, en todos los ciclos, estuvieron asociados a la cantidad e intensidad de las precipitaciones posteriores a la aplicación de atrazina. Estas precipitaciones generaron una cantidad de agua drenada que influyó directamente en el transporte de la atrazina (Figura 3). Las condiciones de humedad de suelo en el momento de aplicación del herbicida fueron en los tres primeros años cercanas a capacidad de campo. Esto hizo que las lluvias posteriores a la siembra generasen drenajes importantes.

Al relacionar la cantidad de agua drenada y el pico de concentración de atrazina se encontró una clara asociación entre estas dos variables (Figura 4). Esto indica que el mayor peligro de pérdida de atrazina se produce cuando, al momento de la aplicación, el suelo está en capacidad de campo y posteriormente a la aplicación ocurren precipitaciones de alto volumen e intensidad las cuales poseen alta probabilidad de producir importantes volúmenes de drenaje.

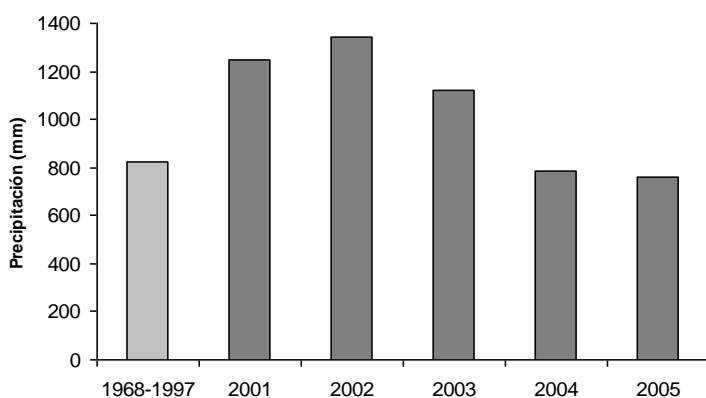


Figura 2. Precipitaciones promedio anual 1968-1997 y anuales desde el 2001 al 2005.

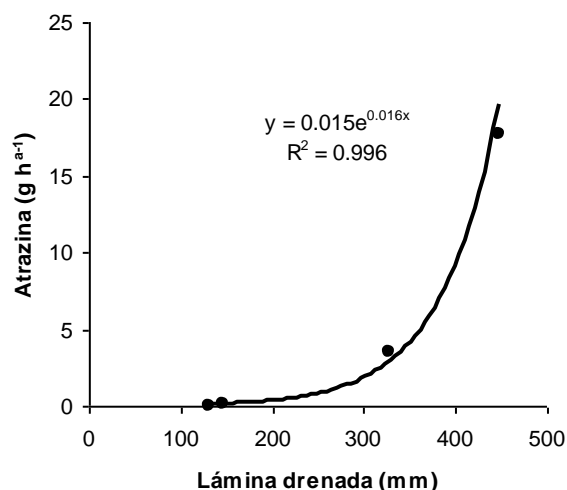


Figura 3. Lámina drenada acumulada por período de cultivo y pérdidas de atrazina.

Durante el ciclo 2001 – 2002 se detectó una pérdida de atrazina por debajo del metro y medio de profundidad de 16,9 g ha⁻¹ lo que representa el 0.85 % de lo agregado ese año. En los ciclos 2002 – 2003, 2003 – 2004 y 2004-2005 las pérdidas de atrazina representaron el 0.15, 0.01 y 0.0 % de lo aplicado respectivamente (Tabla 1).

Diversos autores han establecido que la presencia de horizontes superficiales con elevado contenido de MO reduce el flujo de los herbicidas hacia el agua subterránea debido a la adsorción de herbicidas no polares a la materia orgánica (Jenks et al. 1998). También Bedmar et al., (2004), trabajando con un suelo similar, pero en columnas disturbadas encontraron un retraso en la aparición del pico de concentración de atrazina de más de 4 volúmenes del poro (600 mm). Sin embargo, en este estudio, en un suelo con alto contenido de MO detectamos la presencia de atrazina siendo transportada por la zona no saturada tanto en años de intensas precipitaciones como en años de moderadas precipitaciones.

Tabla 1. Pérdidas de atrazina durante las campañas 2001- 2002; 2002 – 2003; 2003 - 2004 y 2004-2005 a diferentes profundidades de muestreo.

Profundidad m	Pérdidas de atrazina				Promedio
	2001-2002	2002-2003	2003-2004	2004-2005	
	g ha ⁻¹				
1	18.5	4	0.1	0	4.72
1.5	16.9	3	0.2	0	4.32

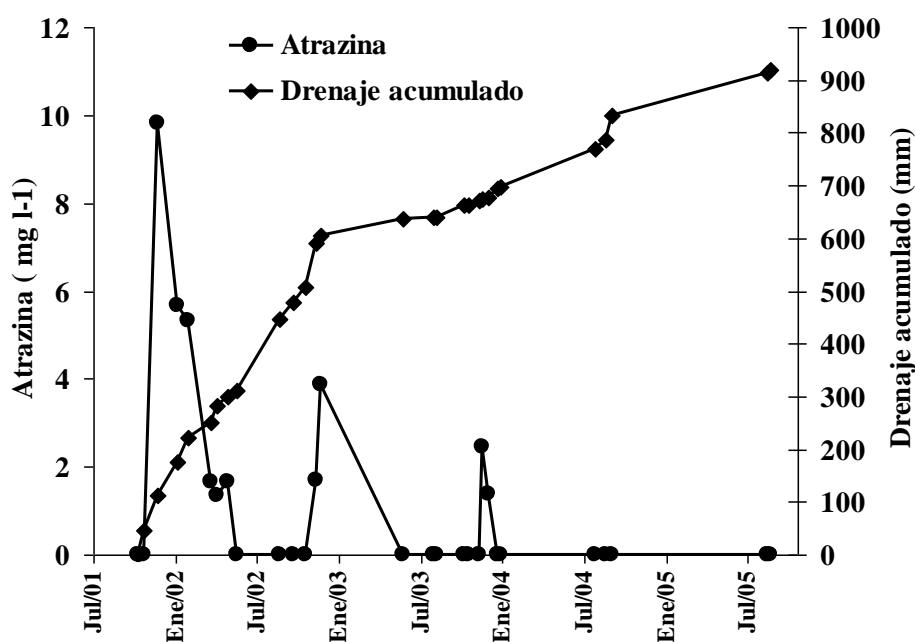


Figura 4. Concentración de atrazina en el agua del suelo y lámina de drenaje acumulada en función del tiempo.

Considerando también que no hubo retraso en la aparición del pico de atrazina, pensamos que el flujo del agua que causó el movimiento de la atrazina se produjo principalmente a través de los macroporos del suelo. Los suelos de la serie Mar del Plata tienen un alto contenido de materia orgánica y son muy estructurados presentando gran cantidad de macroporos, que pueden haber facilitado el flujo preferencial de la atrazina transportando este contaminante a profundidades donde el contenido de

materia orgánica es bajo y donde ya se ve muy disminuida la posibilidad de que la atrazina pueda haber sido retenida por la materia orgánica del suelo. Los macroporos que están activos, desde el punto de vista hidráulico, son importantes porque solo una fracción de la macroporosidad total produce percolado. (Trojan and Linden, 1992 and Villholth et al., 1998). Levanon et al. (1993) han señalado una fuerte evidencia de flujo preferencial a través del suelo, con agroquímicos que pasan gran parte de la matriz del suelo tanto en suelos recientemente labrados como en suelos bajo siembra directa.

Bibliografía

- Bedmar, F, J. L. Costa, E. Suero, D. Gimenez. 2004. Transport of atrazine and metribuzin in three soils of the humid pampas of Argentina. *Weed Technology* 18:1-8.
- Costa, J.L., Knighton, R.E., and Prunty, L. 1994. Model comparison of unsaturated steady-state solute transport in a field plot. *Soil Science Society of America Journal*, 58:1277-1287.
- Flury, M. 1996. Experimental evidence of transport of pesticides through field soils-A review. *Journal of Environmental Quality*, 25:25-45.
- Foster SSD, RA Hirata. 1998. Determinación de riesgos de Contaminación de aguas subterráneas. CEPIS – PPS – OMS. Lima.
- Funari, E., Donati, L., Sandroni, D., and Vighi, M. 1995. Pesticide levels in groundwater: Value and limitations of monitoring. Chapter 1: 3-44. In: *Pesticide risk in groundwater*. Editores: Vighi, M. y Funari, E. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, USA, 275p.
- Kolpin, D.W., Sneek-Fahrer, D., Hallberg, G.R., and Libra, R.D. 1997. Temporal trends of selected agricultural chemicals in Iowa's groundwater, 1982-1995: Are things getting better? *Journal of Environmental Quality*, 26:1007-1017.
- Levanon D., E.E. Codling, J.J. Meisinger and. J.L. Starr. 1993. Mobility of agrochemicals through soil from two tillage systems. *J. Environ. Qual.* 22:155–161.
- Pasquarell, G.C., and Boyer, D.G. 1996. Herbicides in Karst groundwater in Southeast West Virginia. *Journal of Environmental Quality*, 25:755-765.
- Trojan, M.D., Linden, D.R., 1992. Microrelief and rainfall effects on water and solute movement in earthworm burrows. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56, 727– 733.
- USEPA (U.S. Environment Protection Agency). 1990. National survey of pesticides in drinking water wells, phase I report. USEPA Rep. 570/9-90-015.
- Villholth, K.G., Jensen, K.H., Fredericia, J., 1998. Flow and transport processes in a macro-porous subsurface-drained glacial till soils: field investigations. *J. Hydrol.* 207, 98–120.

DETERMINACION DE METALES EN ATUN ENLATADO POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION ATOMICA

ALEJANDRO CRUZ, MINERVA JUAREZ JUAREZ, PEDRO MIRANDA REYES, ISABEL ARELLANO VAZQUEZ*.

*Depto. de Química, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología, *Alumna P.I.F.I., I.P.N.. Av. Acueducto S/N, Col. Barrio La Laguna, Ticomán, Delegación Gustavo A. Madero, 07340 México D. F. Tel. (5) 729600 ext. 56323 o 56324, Fax 56325.*

Metal determination in tuna by atomic absorption spectroscopy

Abstract:

We are interested in the detection of metals as contaminant in food. The method used was absorption atomic spectroscopy by flame and graphite furnace techniques. The samples analyzed were tunny fish canned. Qualitative and quantitative analysis of some metals like, Cu, Cr, Pb, Ni and Fe were realized. The results are indicative that concentrations of metals are low enough to be considerate as contaminants.

Key Words: *Contaminant, tunny fish canned, metals, absorption atomic spectroscopy.*

Introducción

Es necesario determinar la presencia de metales en el alimento después de que estos sufren un proceso de enlatado, ya que el material con que está elaborada la lata puede desprender los metales con los que se manufacturan las latas y que, al sobrepasar los límites permisibles y los valores de ingesta diaria, resultan tóxicos para el organismo o pueden alterar las características organolépticas del producto.

Se dice que la acidez del alimento influye en la corrosión ya que se llevan a cabo reacciones entre los alimentos y los metales que componen la lata si el recubrimiento no es lo suficientemente resistente; por lo que se determina el pH en las muestras de atún enlatado

Se analizaron los metales tales como Cr, Cu, Fe, Ni, Pb y Sn debido a sus características toxicológicas a altas concentraciones por ejemplo; el cromo se absorbe por el intestino y tiene propiedades cancerígenas y alergénicas¹, en el caso de que haya exceso de cobre en los alimentos este tiende a acumularse en el hígado causando hemólisis y gastroenteritis, la ingestión de dosis inferiores de cobre del orden de centigramo por kilogramo de peso corporal ocasiona ligeros trastornos, como vómito, cuando el cobre se encuentra en algunos alimentos naturalmente, actúa como catalizador de la oxidación y su presencia estimula la destrucción de la vitamina C en las frutas y en las legumbres²; por otro lado el plomo se acumula en el organismo durante un periodo de tiempo prolongado, sobre todo en los huesos ocupando el lugar del calcio. Los síntomas de envenenamiento son anemia, debilidad, estreñimiento y parálisis de muñecas y tobillos, además ocasiona alteraciones del cerebro y médula ósea³.

Por lo anteriormente mencionado, se lleva a cabo el análisis de metales en atún enlatado, debido además y en base a un estudio de mercado realizada dentro de la categoría de alimentos enlatados son los alimentos consumidos con mayor frecuencia en el área metropolitana de la ciudad de México.

Materiales y Métodos

El método utilizado en el análisis de metales en atún enlatado es la Espectrofotometría de Absorción Atómica, debido a que es un método sensible en la cual se emplean las técnicas de llama y horno de grafito. Se utilizó el espectrofotómetro de absorción atómica *Mca. GBC*, Modelo 932-B y el horno de grafito Marca *GBC*, Modelo GF 3000 utilizando el programa de cómputo *GBC Avanta* versión 3.1. Por otro lado, se emplean lámparas de cátodo hueco del metal a analizar (Cr, Cu, Fe, Ni, Pb y Sn).

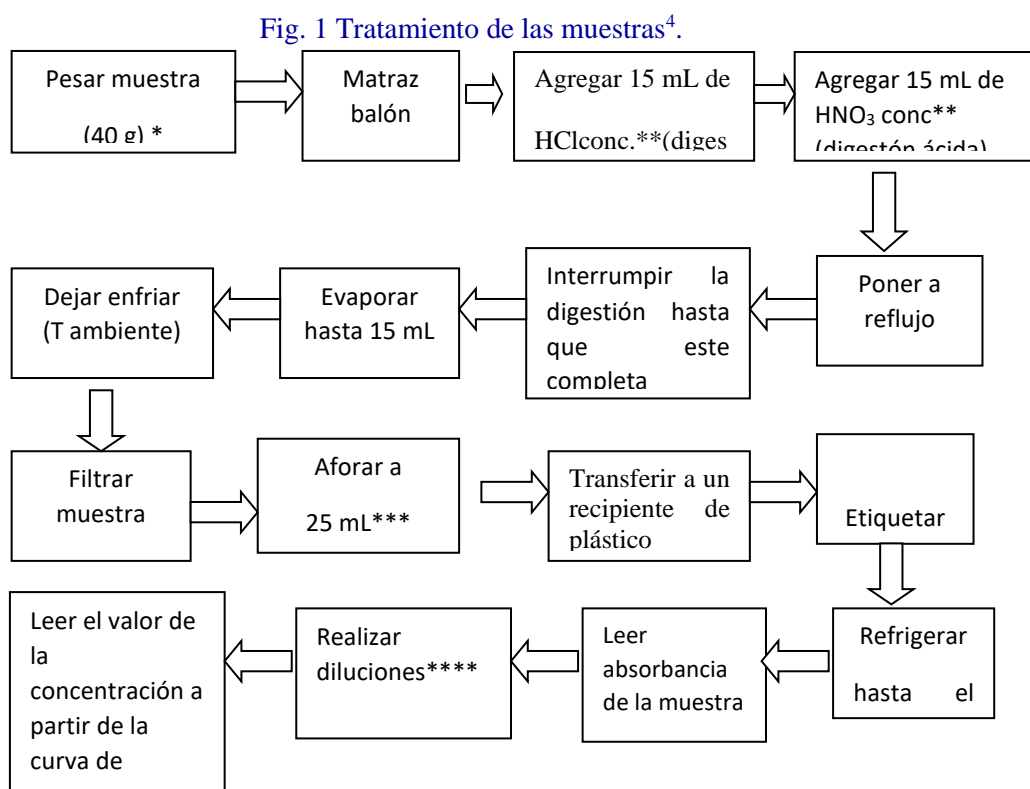
Se trataron 80 muestras de atún enlatado por duplicado, realizando para ello un muestreo de 10 latas de atún de un mismo lote, teniendo así 8 lotes diferentes; a continuación, se describen los criterios utilizados.

1. El muestreo se llevó a cabo con latas de diferente lote para cada análisis.

2. Las latas utilizadas se encontraban en buen estado.
3. Se tuvo precaución en el transporte de las latas para evitar abolladuras.
4. Fue necesario el registro de los lotes de las latas, así como de las fechas de elaboración de cada digestión ácida en una bitácora.
5. Se etiquetó cada muestra con los siguientes datos:
 - Número de lote.
 - Fecha de elaboración de la digestión.
 - Nombre de la persona que realizó la digestión ácida.
 - Fecha de almacenamiento.
 - Fecha de caducidad.

El análisis de cada muestra de atún se realizó por duplicado, se preparó un blanco de referencia al cual se le da el mismo tratamiento que las muestras, sustituyendo la masa de la muestra por agua desionizada. La figura 1 presenta el tratamiento dado a la muestra.

Se preparan los estándares de los diferentes metales a analizar a una concentración de 1000 ppm, empleando para ello las sales solubles de dichos metales, por otro lado, se realizan 5 diluciones de cada estándar de Cr, Cu, Fe, Ni, Pb y Sn, se determinan las absorbancias de los estándares y se construyen las curvas de calibración de absorbancia vs concentración de cada metal analizado, finalmente se interpolan los datos de absorbancia obtenidas de las muestras de atún enlatado.



Resultados y discusión

La elección del producto enlatado y de la marca a utilizar se hizo en función de un estudio de mercado en el cual se cuestionó el porcentaje de ventas de productos enlatados por marca, donde solo Aurrera, Gigante y Comercial Mexicana de 4 localidades proporcionaron la información necesaria para dicha elección, los resultados de la encuesta en base a ventas de 3 años consecutivos (2000-2003) determinó que los productos enlatados más vendidos son legumbres y pescados como se observa en el Tabla 1, figura 2. Una vez que se tuvieron los productos enlatados más vendidos, se prosiguió a elegir

la clasificación de estos para tener las muestras a analizar, los resultados se muestran que la clasificación más vendida corresponde a atún en aceite, así mismo se observa que el atún en aceite rebasa las ventas del atún en agua.

Por otro lado, se muestran los resultados obtenidos en la determinación de los metales Cr, Cu, Fe, Ni por espectroscopia de absorción atómica de flama y para el análisis de plomo y estaño se emplea la técnica de horno de grafito, cabe mencionar que no se reportan resultados de concentración para Sn, debido a que las muestras analizadas contienen cantidades no detectables de este metal para su lectura en el espectrofotómetro, aun empleando el horno de grafito siendo una técnica más sensible que la de flama. Para el análisis de Pb fue necesario realizar una dilución de las muestras (1:5) con la finalidad de estar dentro del intervalo lineal de la curva de calibración y así interpolar los datos de absorbancia en la curva, aplicando la Ley de Beer. A continuación, se muestran las curvas tipo obtenidas para cada metal

Se determina la sensibilidad del equipo para cada metal analizado, obteniéndose los resultados mostrados en el Tabla 3, como se observa estos valores cambian respecto a los metales a analizar, debido a que para cada una de ellas se utilizaron diferentes estándares para la curva tipo y diferente calibración del equipo.

A continuación, se muestran las concentraciones de las muestras de atún enlatado, para obtener resultados confiables se realizó un análisis estadístico en el cual se calcula la media aritmética y la desviación estándar de dichos resultados, así mismo se realiza el cálculo del límite de detección y cuantificación (Tabla 4).

Para determinar el grado de dispersión de los datos conforme al valor central el cual es el valor de la media de la subpoblación, fue necesario calcular las desviaciones estándar de las muestras de cada lote. Observamos que las desviaciones estándar calculadas (Tabla 6) son relativamente pequeñas esto indica que los valores de la media calculados se acercan al valor real⁵.

A continuación, se muestran algunas curvas tipo obtenidas para los metales analizados.

Tabla 1. Porcentajes anuales de ventas de productos enlatados.

Rama	%
Frijoles	6.93
Pescados	64.3
Verduras	17.6
Chiles	10.5
Otros	0.70

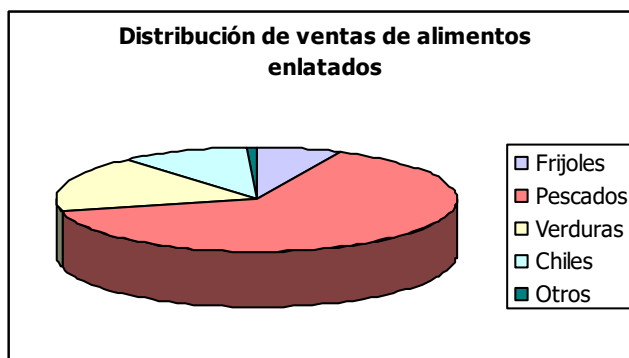


Figura 2. Distribución de ventas anuales de productos enlatados.

Tabla 1. Curva tipo de Cr para atún enlatado.

Concentración (ppm)	Absorbancia
0	0
0.25	0.0398
0.5	0.0611
0.75	0.0891
1	0.1193
2	0.2721

Gráfica 1. Curva tipo para análisis de Cr

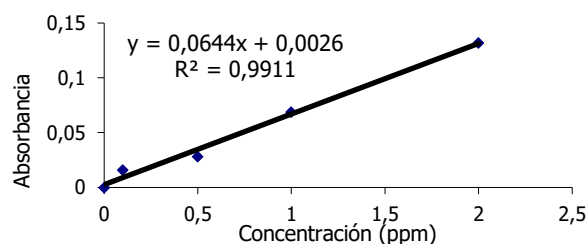


Tabla 2. Curva tipo de Cu para atún enlatado.

Concentración (ppm)	Absorbancia
0	0
0.1	0.0159
0.5	0.0283
1	0.0688
2	0.1318

Gráfica 2. Curva tipo para análisis de Cu.

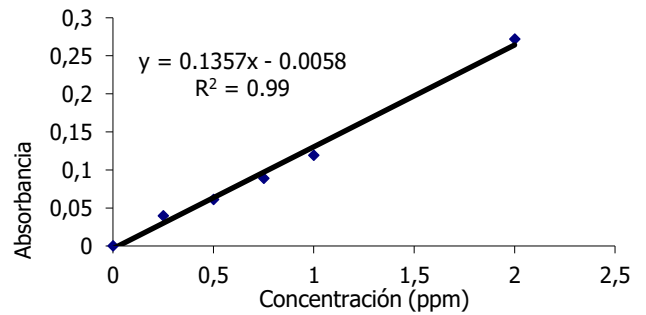


Tabla 3. Sensibilidad del equipo a los metales determinados en mg/kg.

Metal	Atún
Cr	0.0644
Cu	0.1357
Fe	0.0343
Ni	0.1013
Pb	3.1386

Tabla 4. Límites de detección y cuantificación de los metales analizados en mg/kg.

Metal		LDD	LDC
Cr		0.341	1.040
Cu		0.007	0.132
Fe		0.670	1.107
Ni		0.098	0.246
Pb		0.010	0.031

Es importante el conocimiento de los límites de detección para cada metal ya que este es indicativo de las lecturas mínimas de concentración que se pueden detectar en el espectrofotómetro, ya que de no contar con dicho límite es posible confundir las lecturas obtenidas con ruido espectral lo que ocasionaría lecturas erróneas de concentración de los metales analizados.

Por otra parte, el límite de cuantificación de cada metal nos establece la concentración mínima de la región de cuantificación para determinar si las lecturas obtenidas de concentración son confiables y pueden expresarse en términos de concentración.

Con respecto a las muestras de atún enlatado se observa que solo algunas de las lecturas de concentración para Cr, Ni y Pb caen fuera del límite de detección al compararlos con los resultados mostrados en el Tabla 4 y por lo tanto también en el de cuantificación, lo que nos indica que existen muy bajas concentraciones de estos metales en las muestras y que no es posible reportar los valores de concentración obtenidos de la curva de calibración. Por otro lado, los valores de concentración para los otros metales analizados (Cu y Fe) están por encima del límite de cuantificación, lo que hace factible reportar los valores de concentración interpolados en la curva de calibración.

Una vez clasificados los metales que se encuentran dentro y fuera del límite de cuantificación (Tabla 5), se procede a comparar las concentraciones de los metales Cu y Fe para atún enlatado contra los límites permisibles que indica el *CODEX ALIMENTARIUS*.

Tabla 5. Concentraciones promedio de metales en los lotes en (mg/kg).

Lote	Atún	
	Cu	Fe
1	0.216	4.350
2	0.203	4.385
3	0.314	6.029
4	0.129	3.391
5	0.240	3.180
6	0.177	2.756
7	0.220	3.783
8	0.201	3.967

Tabla 6. Medias y desviaciones estándar de concentraciones de 10 muestras de 8 lotes diferentes de atún enlatado.

Lote	Atún				
	Media				
	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb
1	0.560±0.272	0.321±0.114	7.270±0.394	0.926±0.264	0.012±0.025
2	0.516±0.152	0.299±0.091	7.325±0.356	0.974±0.262	0.009±0.029
3	0.639±0.191	0.478±0.129	9.955±0.661	0.834±0.336	0.026±0.077
4	0.376±0.174	0.183±0.087	5.736±0.508	0.431±0.317	0.014±0.035
5	0.368±0.280	0.358±0.141	5.397±0.438	0.291±0.192	0.011±0.044
6	0.384±0.231	0.258±0.196	4.719±0.269	0.225±0.113	0.007±0.021
7	0.435±0.247	0.326±0.129	6.363±0.538	0.480±0.224	0.011±0.031
8	0.481±0.174	0.295±0.110	6.657±0.624	0.750±0.153	0.018±0.044

Se determinaron los metales Cu, Cr, Fe, Ni, Pb y Sn en atún enlatado debido a que estos son lo productos enlatados que más se consumen, por lo cual la finalidad de este trabajo fue realizar un análisis exploratorio donde solo se monitoreó el comportamiento de una pequeña población de muestras, debido a que no es posible predecir el comportamiento de la población (lote completo) por falta de datos de producción, ya que estos no son proporcionados por las empresas (Del Monte y dolores), siendo información confidencial.

La elección de los metales analizados fue en base a que estos son los metales que se ven involucrados en la elaboración de la lata y además son tóxicos a concentraciones elevadas o pueden ocasionar problemas organolépticos en los alimentos como es el caso de Fe a concentraciones mayores de 20 mg/kg.

El accesorio empleado para Cu, Cr, Fe, y Ni fue el de llama, en el caso de Pb y Sn se utilizó horno de grafito ya que se requería de mayor sensibilidad; no obstante Sn no pudo determinarse debido a que las muestras contenían concentraciones muy bajas de este metal las cuales al ser leídas en el espectrofotómetro eran confundidas con el ruido espectral generado por este.

Comparando las concentraciones leídas en el espectrofotómetro de absorción atómica con los límites de detección y cuantificación calculados solo los metales que se encontraron por encima de esos límites resultaron ser Cu y Fe, lo que indica que pueden denominarse en términos de concentración. Las concentraciones obtenidas fueron alteradas por el factor de dilución para el caso de Pb, por la cantidad de muestra tomada para el análisis y el volumen final de aforo las cuales son importantes para conocer la concentración final de la muestra en mg/kg y ser comparada con los límites establecidos y los valores de ingesta diaria, teniendo a las concentraciones obtenidas (Cu) por debajo de estos límites y dentro del valor de ingesta diaria, por otra parte las concentraciones de Fe se encontraron debajo del límite establecido para ocasionar problemas organolépticos del alimento alterando su inocuidad.

Con respecto a Pb, se sabe que anteriormente el alimento podía ser contaminado fácilmente por este metal por el tipo de soldadura utilizada que contenía Pb, pero actualmente las latas son soldadas eléctricamente evitando la interacción del metal con el alimento; no obstante las normas establecen su límite permisible por lo cual se decidió determinarlo, pero fue presentado en pequeñas cantidades que ni siquiera pueden denominarse como concentración, porque los resultados se encontraron por debajo del límite de cuantificación.

Los lotes que presentaron mayor cantidad de metales fueron los que presentaron pH menores, lo que indica que puede existir cierta influencia de la acidez del alimento con la corrosión de las latas, pese a que se tomó énfasis en corroborar que las latas a analizar se encontraran en buenas condiciones.

Agradecimientos

A la Comisión de Fomento de Actividades Académicas (COFAA) por el apoyo económico brindado, a la Coordinación General de Posgrado e Investigación (CGPI) por el apoyo brindado en la realización del proyecto de investigación y la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología (UPIBI) por el apoyo brindado para la presentación de los resultados obtenidos.

Bibliografía

1. Goodmas y Gilman. 1980. Las bases farmacológicas de la terapéutica. Editorial Mc Graw Hill. Zaragoza España, pp: 54-61.
2. Goldstein, A. 1978. Farmacología. Editorial Limusa. México, pp: 391, 392.
3. Moungomery, D. 2004. Control estadístico de la calidad. Editorial Limusa. Zaragoza España, pp: 708-711.
4. *NOM-117-SSA1-1994*. Bienes y Servicios. Método de prueba para la determinación de cadmio, arsénico, plomo, estaño, cobre, hierro, zinc y mercurio en agua purificada, alimentos y agua potable por Espectrofotometría de Absorción Atómica.
5. Athanasopoulos, N. 1985. Flame methods manual for atomic absorption, GBC Scientific Equipment PTY LTD, Australia, pp: 2.1-2.4, 9.2-9.18.
6. Chapple, G. 1991. System 2000-3000 Graphite Furnace Methods Manual. *GBC Scientific, USA*, pp: 5-28.

PRODUÇÃO DE COUVE E TEORES DE METAIS PESADOS EM DECORRÊNCIA DA APLICAÇÃO DE CAMA-DE-SUÍNO PROVENIENTE DA ASA ALIMENTOS (BRASIL)

Manoel Vicente de Mesquita Filho¹; Antônio Francisco Souza²

1. Pesquisador em Fertilidade de Solos, Embrapa Hortaliças, C. P. 218, 70359-970 Brasília, DF, Fone (061) 3385-9074 - e-mail: mesquita@cnph.embrapa.br. Pesquisador em Fertilidade de Solos e Nutrição Vegetal, Embrapa Hortaliças, C. P. 218, 70359-970 Brasília, DF, Fone (061) 3385-9074 - e-mail: souza@cnph.embrapa.br

Kale production and heavy metal level as a function of swine bed application derived from ASA alimentos corporation, brazil

Abstract

A field experiment was conducted on a clayey Yellow Red Latosol at the experimental area of Embrapa Hortaliças, Brasília-DF, Brazil, to evaluate the effect of broadcast application of the swinebed on the production of kale (*Brassica oleracea* var. *acephala*, group *roxa-mineira*). The following chemical analysis were conducted: pH (H_2O 1:2.5), organic matter (Walkley & Black method), phosphorus, potassium, sodium, copper, iron, manganese, zinc and nickel were extracted by using Melich 1 extractor (HCl 0.05 M + H_2SO_4 0.0125 M), which acidity is approximately $0.0625 \text{ mol } H^+ L^{-1}$. The experiment design used was a factorial consisting of five levels of swinebed (0, 10-, 20-, 40- and 60-ton ha^{-1}), containing 39 g N kg^{-1} (total nitrogen), arranged in randomized complete blocks with three replications. Combined factorially with three different period of harvest. After each harvest, a quadratic effect of pigbed highly significant level ($p < 0.01$) was observed. The maximum root total production (average of three replicates) was 25.3-ton ha^{-1} and 90% of it were estimated by the calculated doses of 44.1- and 27.5-ton ha^{-1} of pigbed. The dose of 60-ton ha^{-1} of swinebed incorporated to the soil at the depth level of 20cm approximately: 636, 43,860, 1,656, 276, 834 and 8,634 g of copper, iron, manganese, zinc, cadmium and nickel respectively, producing a nominal concentration around 0.32, 21.93, 0.83, 0.14, 0.42 and 4.32 mg kg^{-1} of copper, iron, manganese, zinc, cadmium and nickel respectively. The total level of the heavy metal determined in the swinebed and in the soil, were under the safe levels permitted for the agricultural use of sewage sludge by the USEPA and by the Spanish legislation adjusted to Paraná State (Brazil). Even under the third harvest, no phytotoxic effect on kale plants were observed. The levels of the heavy metal copper, iron, manganese, zinc, cadmium, and nickel were determined on the dry matter of the kale aerial part cultivated under different doses of swinebed. When transformed to total levels of fresh aerial part, the heavy metal contents were according to levels established by the Brazilian legislation ABIA (Associação Brasileira da Indústria de Alimentos - Brazilian Association of Food Industry).

Keywords: Brassica oleraceae; Macronutrients; Micronutrients; Nitrogen fertilization; Latosol

Palavras-chave: *Brassica oleraceae; Macronutriente; Micronutriente; Adubação nitrogenada; Latossolo.*

INTRODUÇÃO

No cultivo de hortaliças de folhas é comum os horticultores fazerem uso excessivo da adubação nitrogenada, o que proporciona um ótimo aspecto do produto colhido, facilitando assim um melhor e mais rápido retorno econômico. No Distrito Federal do Brasil e na região do entorno, predominam solos de cerrado onde os Latossolos Vermelho-Escuro e Vermelho-Amarelo os mais representativos. Nesses solos, os teores de matéria orgânica situam-se entre 2 e 3%. Entretanto, essa matéria orgânica encontra-se quase inativa, devida à carência nutricional, justificando-se, portanto, sua intensa mineralização, talvez, por esta razão, os mais de 6.000 horticultores do Distrito Federal e da região do entorno aplicam 158.000 toneladas/ano de esterco de galinha em uma área de 7.900 ha (MESQUITA FILHO et al., 2002). Por ser esta fonte de valor elevado, vários horticultores tentam substituí-la total ou parcialmente por outras. Recentemente, vem se destacando dentre alguns horticultores, a utilização de cama-de-suíno, principalmente no cultivo de folhosas. Embora sejam conhecidas as vantagens da utilização de dejetos

de suíno para fins agrícolas em alguns estados do Brasil, caso esta utilização não for realizada com critério, poderá causar efeitos danosos ao ambiente e, conseqüentemente, ao homem. Isso porque, dependendo da sua natureza e origem, poderá conter teores elevados de metais pesados, dentre eles cobre (Cu), manganês (Mn), zinco (Zn), cromo (Cr), mercúrio (Hg), níquel (Ni) e chumbo (Pb), que podem causar problemas não só para a nutrição das plantas e, conseqüentemente produção vegetal, como também para a saúde da população que consome hortaliças, principalmente, as folhosas (MESQUITA FILHO et al., 2001) . Na literatura brasileira são inexistentes informações sobre o comportamento de hortaliças folhosas cultivadas em um solo de cerrado representativo do Distrito Federal e da região do entorno, tratado com cama-de-suíno. Dentre as folhosas, a couve *Acephala* cv. *Rouxa* mineira, possui elevado teor de β -caroteno, vitamina C, cálcio e ferro, o que a torna importante alimento no combate à anemia. Face ao exposto, executou-se o presente trabalho para se obter informações relativas à produção de couve *Acephala* cv. *Rouxa* mineira, cultivada em um solo de cerrado representativo do Distrito Federal e da região do entorno, tratado com cama-de-suíno.

MATERIAL E MÉTODOS

Coletaram-se na pocilga da ASA ALIMENTOS localizada em Samambaia-DF, vinte subamostras de cama-de suíno-"*in natura*" contendo um teor médio de umidade de 24%. Tais subamostras foram secas em estufa com circulação forçada de ar a 65 °C por 72 horas, moídas em moinho tipo Wiley, passadas em peneira de malha de 1 mm e misturadas, de modo a formar uma amostra devidamente homogeneizada, a qual foi tomada em triplicata para as seguintes determinações analíticas: pH (H₂O 1:2,5), nitrogênio (método Kjeldahl), matéria orgânica (método de Walkley e Black), fósforo (colorimetria do azul de molibdênio e leitura por colorimetria). Sódio, potássio, cálcio, magnésio (oxidação do material por digestão nitroperclórica e leitura por espectrofotometria de absorção atômica) e enxofre (turbidimetria de sulfato de bário e leitura por colorimetria). Para a determinação dos teores totais de cobre, ferro, manganês, zinco, cádmio, níquel e boro procedeu-se conforme Yamasaki (1978): das vinte subamostras de cama-de suíno acima coletadas, tomaram-se 10 porções de aproximadamente 50 cm³ constituindo assim "*novas*" subamostras que foram secas em estufa com circulação forçada de ar a 65 °C por 72 horas, moídas em moinho tipo Wiley, passadas em peneira de malha de 1 mm e misturadas, de modo a formar uma amostra devidamente homogeneizada, da qual foi pesada 1,0000 g (em triplicata), calcinada e transferida para cápsulas de teflon, onde adicionaram-se 10 ml de HCl, 10 mL de HF e 5 mL de HClO₄. A amostra (em triplicata) foi aquecida em uma chapa térmica, esfriada à temperatura ambiente e transferida para um balão volumétrico de 100 mL, completando-se o volume com HCl M. As determinações de cobre, ferro, manganês, zinco, cádmio e níquel foram realizadas em um espectrômetro de emissão atômica com fonte de plasma (EEA/ICP). A determinação de boro foi efetuada pelo método da Azometina H. Carbono, nitrogênio, sódio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre, totais foram determinados de acordo com Kiehl e Porta (1980).

Em continuação, conduziu-se um experimento em um Latossolo Vermelho Amarelo (LV) distrófico argiloso (SISTEMA 1999), localizado na Embrapa Hortaliças Brasília, Distrito Federal, Brasil, cujas características químicas, médias de 20 repetições na camada 0-20 cm de profundidade, conforme Manual (1979) foram: pH H₂O (1:2,5) = 5,35; P = 8,1 mg kg⁻¹; Al³⁺ = 6,0 mmol_c .kg⁻¹, Ca²⁺ = 7,0 mmol_c .kg⁻¹; Mg²⁺ = 3,0 mmol_c.kg⁻¹ e K= 1,9 mmol_c .kg⁻¹. Os teores de argila, silte, areia fina e areia grossa foram 472, 320, 168 e 40 g kg⁻¹ respectivamente. A determinação do carbono realizou-se através da oxidação da matéria orgânica com solução 1 N de bicromato de potássio e titulação do excesso de bicromato com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,5 N usando a difenilamina como indicador (WALKLEY e BLACK, 1934). A determinação de boro foi efetuada pelo método da Azometina H. Antes da instalação do experimento, o solo foi submetido às práticas normais de preparo (aração e gradagem). Utilizou-se o delineamento experimental inteiramente casualizado com cinco doses: 0,0; 10,0; 20,0; 40,0 e 60,0 t de cama-de-suíno ha⁻¹, combinadas fatorialmente a três épocas distintas de colheita (60, 75 e 90 dias após o transplante), com três repetições.

Os teores totais de cobre, ferro, manganês, zinco, cádmio e níquel contidos na matéria seca da cama-de-suíno antes da sua aplicação ao solo, e os do solo por ocasião da última colheita, foram comparados com os permitidos pela USEPA (1993) e pela legislação espanhola, esta última adaptada no Brasil ao estado do Paraná (MANUAL, 1997). Os teores totais de cobre, ferro, manganês, zinco, cádmio e níquel, encontrados na matéria seca da parte aérea da couve foram convertidos para teores

totais em matéria fresca e comparados com os permitidos pela Associação Brasileira da Indústria da Alimentação (ABIA). Os dados de produção foram submetidos à análise de variância, e as médias comparadas pelo teste de Duncan ao nível de 5%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características químicas e físicas determinadas na amostra de cama-de-suíno proveniente da Asa Alimentos, encontram-se na Tabela 1. Para aplicação ao solo, a regulamentação da *UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA* (1993), classifica os lodos em condições de serem reciclados para a agricultura. Neste caso, os lodos devem atender a critérios referentes à concentrações de metais pesados e presença de patógenos. Os limites de teores totais de micronutrientes e metais pesados preconizados pela *USEPA* (1993) e pela *COMPANHIA DE SANEAMENTO DO ESTADO DO PARANÁ*, estão discriminados nas Tabela 2 e 3 respectivamente. Os teores de cobre, ferro, manganês, zinco, cádmio e níquel, determinados na amostra de cama-de-suíno situaram-se dentro de níveis aceitáveis descritos em tais tabelas.

A produção máxima de couve 25,3 t ha⁻¹ (média de três colheitas) e 90% dela foram obtidas com as doses estimadas de 44,1 e 27,5 t de cama-de-suíno ha⁻¹ (Figura 1). A dose de 60 t de cama-de-suíno ha⁻¹ incorporou até a profundidade de 20 cm, cerca de 636, 43.860, 1.656, 276, 834 e 8.634 g de cobre, ferro, manganês, zinco, cádmio e níquel respectivamente, gerando uma concentração nominal no solo de cerca de 0,32, 21,93, 0,83, 0,14, 0,42 e 4.320 mg kg⁻¹ de cobre, ferro, manganês, zinco, cádmio e níquel respectivamente. Os teores totais desses metais contidos na cama-de-suíno e do solo analisados situaram-se abaixo dos teores máximos permitidos pela *USEPA* (1993) e pela legislação espanhola, adaptada no Brasil, ao Estado do Paraná (MANUAL, 1997), descritos nas Tabelas 2 e 3 respectivamente. Por ocasião da terceira colheita, os teores totais desses metais encontrados na matéria seca da parte aérea da couve foram convertidos para teores totais em matéria fresca. Mesmo com a aplicação de 60 t de cama-de-suíno ha⁻¹, situaram-se abaixo dos permitidos pela Associação Brasileira da Indústria da Alimentação (COMPÊNDIO, 1985).

Do exposto infere-se que nas condições do presente trabalho, a aplicação a lanço no solo em questão, de 60 t de lodo de cama-de-suíno ha⁻¹ proveniente da *ASA ALIMENTOS*, não constituiu risco aparente de contaminação quanto a esses metais.

Tabela 1 – Características químicas da cama de suíno (matéria seca), proveniente da Asa Alimentos-DF, (médias de três repetições). Embrapa Hortaliças, 2004.

pH (H ₂ O)	C	N	Na	P	K	Ca	Mg	S
1:50	g kg ⁻¹							
8,45	62	39	10	14,5	23	40,5	11	5,8
Cu	Fe	Mn	Zn	Cd	Ni	Pb*	Hg*	B
mg kg ⁻¹								
10,8	733	27,4	4,5	14,1	144	nd	nd	54,0

*nd = não determinado.

Tabela 2 - Limites de teores totais de micronutrientes e metais pesados permitidos pelo *UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA)* para aplicação de lodo de tratamento biológico ao solo.

Elemento	Concentração máxima possível		Dose máxima de aplicação	Dose cumulativa máxima
	Categorias 1 e 2	Categorias 3 e 4	Categoria 3	Categoria 4
(1)	(2)*	(3)	(4)	(5)
	----- mg kg ⁻¹ (base seca) -----		--- kg ha ⁻¹ ano ⁻¹ ---	-----kg ha ⁻¹ -----
Arsênio	41	75	2,0	41
Cádmio	39	85	1,9	39
Crômio	1200	3000	150	3000
Cobre	1500	4300	75	1500
Chumbo	300	840	14,5	300
Mercúrio	17	57	0,85	17
Molibdênio	18	75	0,90	18
Níquel	420	420	21,3	420
Selênio	36	100	5,0	100
Zinco	2800	7500	140	2800

Fonte: adaptada do *CODE OF FEDERAL REGULATIONS* (1993).

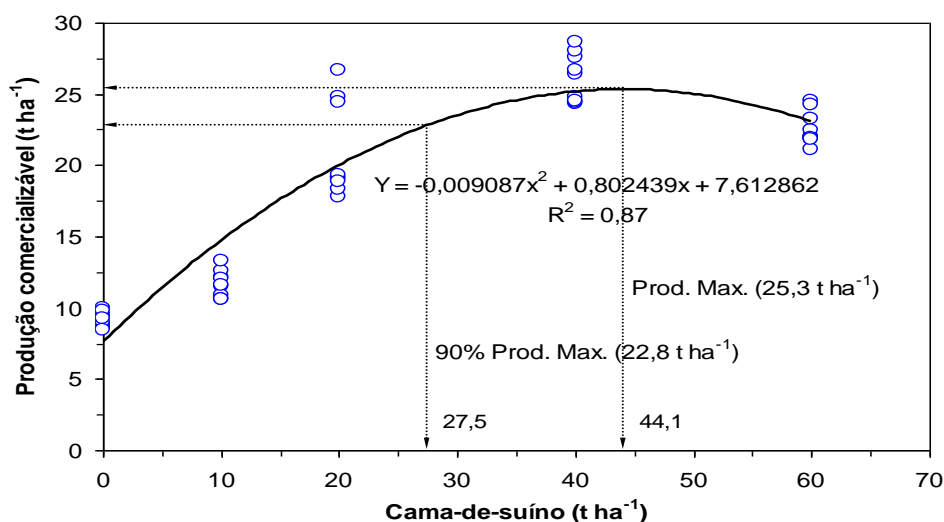
*Lodo de Alta Qualidade.

Tabela 3 - Limites de máximos de concentração de metais em lodos e solos, adotados no Estado do Paraná, adaptados da legislação espanhola.

Elementos	Limites no solo		Limites nos lodos	
	pH<7	pH>7	pH<7	pH>7
	----- mg kg ⁻¹ -----			
-				
Cádmio	1	3	20	40
Chumbo	50	300	750	1200
Cobre	50	210	1000	1750
Cromio	100	150	1000	1500
Mercúrio	1	1,5	16	25
Níquel	30	112	300	400
Zinco	150	450	2500	4000

Fonte: COMPANHIA DE SANEAMENTO DO PARANÁ (1997).

Figura 1 - Produção de couve comum (*Brassica oleraceae* var. *acephala*, grupo Roxa-mineira), em decorrência da aplicação de diferentes doses de cama-de-suíno, proveniente da Asa Alimentos em um Latossolo Vermelho Amarelo distrófico.



BIBLIOGRAFIA

- COMPÊNDIO da legislação de alimentos*. São Paulo: ABIA, 1985. vol.1, 185 pp.
- KIEHL, E. J.; PORTA, A. *Análise de lixo e composto*. Piracicaba: ESALQ, 1980. 55 pp.
- MANUAL de métodos de análise do solo*. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 1979. não paginado.
- MANUAL técnico para utilização agrícola do lodo de esgoto do Estado do Paraná*. Curitiba: Companhia de Saneamento do Estado do Paraná, 1997. 96 pp.
- MESQUITA FILHO, M. V. de; SOUZA, A. F.; FURLANI, R. Hortaliças de bulbo, tubérculo, raiz e fruto. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P. da; RAIJ, B. van; ABREU, C. A. de. (Ed.). *Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura*. Jaboticabal: CNPq; FAPESP; POTAFOS, 2001. Pp. 511-532.
- MESQUITA FILHO, M. V. de; SOUZA, A. F.; MOITA, A. W.; RAMAGEM, R. D. Produção comercializável e teores de Cu e Zn em cenoura em decorrência da ação residual de fósforo e composto de lixo em solo sob cerrado. *Horticultura Brasileira*, Brasília, DF, v. 20, n. 2, pp. 153-157, jun. 2002.
- SISTEMA brasileiro de classificação de solos*. Brasília, DF: EMBRAPA; Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 1999. 412 pp.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Standards for the use or disposal of sewage sludge*. Washington: EPA, v. 48, p. 9387-9415, 1993. (Code of Federal Regulations 40 CFR Part.503).
- WALKLEY, A.; BLACK, I. A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*, Baltimore, v. 36, p. 42-46, 1934.
- YAMASAKI, S. An examination of the total analysis of major elements in soil samples. *Soil Science & Plant Nutrition*, Tokio, v. 24, p. 305-308, 1978.

EFFECTOS GENOTÓXICOS EN UNA POBLACIÓN INFANTIL EXPUESTA A HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EN EL AIRE DE REGIONES CON ACTIVIDAD PETROLERA EN EL SURESTE DE MÉXICO.

¹Gamboa Rodríguez MT y ²Gamboa Aldeco R.

¹Div Acad.Ciencias Básicas, ²Div Acad.Ciencias Biológicas, Univ. Juárez Autónoma de Tabasco. Villahermosa, Tabasco, México .gamboa_tere@hotmail.com, robertogamboa@usa.net

Genotoxic effects in a child population exposed to Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in the Air of an Oil Extraction Region in México Southeastern.

Abstract

Genotoxic effects in child populations exposed to Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in the Air of an Oil Extraction Region at México Southeastern. The economy of Tabasco State, at the south of Mexico depends on the extraction of oil. However, this activity affects drastically the environment. Polycyclic hydrocarbons have been found in the soil, water and sediments of the region. Unfortunately, because of their volatility, these compounds could reach also humans and animals through the air. These compounds have a well-known genotoxic activity (Barale and cols. 1991; Mersch-Sundermann and cols. 1992). In spite of its importance, there are no studies oriented to show the presence of polycyclic-aromatic hydrocarbons (PAH's) in the atmosphere of this zone and to relate them with population's health. The present study was done to evaluate the PAH's levels in the atmosphere of several sites through Tabasco State and to relate them to the possible damage to the DNA in inhabitants of regions of oil activity. For such aim, the Single cell gel Electrophoresis Assay (Comet Assay) was used in lymphocytes of peripheral blood of three groups of children between 6 and 15 years that lived in three regions in the State of Tabasco, with different levels of oil extraction activity. Air samples were collected, extracted, and analyzed by gas chromatography using the EPA TO-13-A method. We report the presence in the air samples of PAH's described by EPA as primary pollutants in its type. It was found that the total PAH's level was higher in gas component of the sample compared to a particulate component. The analyzed infantile groups presented moderate to high levels of genotoxic damage (Tail Length: 14.21 - 42,14 μm and Tail/Head: 0.97 - 2.83) compared with the control group (12,25 μm and 0,63 respectively). The infantile group that presented greater cellular damage, is the one located at the higher oil activity site. Our study prove that levels of health risk are higher in the sites that are in the oil extraction activity region ($p < 0.05$), as compared to regions of non-oil extraction activities and this could be related to a chronically exposure to PAH's in the atmosphere of that sites.

Key words: Genotoxicity, Polycyclic Hydrocarbons, Single Cell gel Electrophoresis, Comet assay, PAH's.

Introducción

En el estado de Tabasco, México, las evaluaciones del impacto por las actividades de extracción de petróleo se han venido realizando desde hace 20 años. Varios estudios han reportado concentraciones importantes de Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (HPA's) en el suelo, sedimentos y el agua de la región. Díaz-González, 1995, Botello, 1996. Sin embargo, prácticamente no existen informes de estos compuestos en el aire o en partículas de la atmósfera de la región; así mismo, no existe estudio alguno enfocado a evaluar el impacto que estos compuestos puedan tener en la salud de las poblaciones humanas.

El presente estudio representa uno de los primeros informes disponibles de los niveles de HPA's en la atmósfera del Estado de Tabasco. Así mismo, es el primer estudio que evalúa los daños genotóxicos en poblaciones humanas de regiones con actividades de extracción de petróleo en la región.

Metodología

El presente estudio fue realizado en diversas regiones del Estado de Tabasco, México, que se localiza en el sur del golfo de México. Los puntos de muestreo fueron establecidos en sitios con diferente tipo de actividad (agrícola, urbana o actividad petrolera) para comparar y poner en contraste los valores encontrados. Tres puntos de muestreo fueron situados al Oeste de la región, asociados con una fuerte

actividad de extracción petrolera. Un punto de muestreo fue situado en un área suburbana, y otro punto fue situado en un área rural con agricultura como actividad principal. Estos dos últimos puntos fueron situados en el lado este del Estado, donde existe muy poca o casi nula actividad petrolera.

Tres muestras de aire de 24 horas fueron colectadas en cada sitio de muestreo para el análisis de HPA's. mediante el método TO-13-A de la *U.S. Environmental Protection Agency (USEPA)* (EPA/625/R96/010b,1999). El método *EMSL/RTP-SOP-MDAD-015 (Standard operating for ultrasonic extraction and analysis of residual benzo(a)pyrene from Hi-Vol filters via thin-layer chromatography*, USEPA), fué utilizado para la extracción de HAP's de los filtros de las muestras. Las muestras fueron tomadas con un equipo modificado de Altos Volúmenes (*Graseby Inc.*), que operaba en un rango de flujo calibrado de 0.114 a 0.285 m³/min. El componente particulado de la muestra era atrapado en filtros de fibra de cuarzo (QFF), y el componente gas en filtros de 3 pulg. de poliuretano (PUF) con densidad de 0.020 g/m³. Las muestras de PUF fueron extraídas con una mezcla de hexano-éter (9:1), y las muestras de QFF con diclorometano, ambas en baño ultrasónico (Branson 3510). Las muestras extraídas se concentraron y fraccionaron en columnas empacadas con alúmina, sílica-gel y sulfato de sodio anhidro. La fracción del HPA's fue obtenida lavando las columnas con una mezcla de hexano-dichloromethano 9:1 y 1:1.

Las muestras se analizaron por cromatografía de gases con un sistema *Hewlett-Packard* 5890 con detector de ionización de flama (GC/FID). Se utilizó una columna capilar *Hewlett-Packard* 19091B-112 de 5% de fenil-metil-siloxano (25 m x 0.32 milímetros D.I. x 0.52 µm de espesor de película.). El helio fue utilizado como gas acarreador con un flujo de 2.5 ml/s. Las concentraciones de los HPA's detectadas fueron referidos al volumen de aire de la muestra y corregido a la presión y a la temperatura estándares.

Con el objetivo de evaluar el posible daño al ADN en habitantes de regiones de actividad petrolera, se utilizó el Ensayo de Electroforesis Unicelular (Ensayo Cometa) a pH 13 en linfocitos de sangre periférica de tres grupos de niños entre 6 y 15 años que viven en tres regiones en el Estado de Tabasco, con diferentes grados de actividad petrolera. Con propósitos comparativos se formó un segundo grupo (testigo) de 15 niños de la misma edad y condición, que habitan en un municipio del Estado sin actividad petrolera alguna. Los linfocitos inmersos en un gel de agarosa son llevados a un proceso de lisis celular con detergentes y soluciones con altas concentraciones de sales; así el ADN liberado es sometido a electroforesis bajo condiciones controladas. Las células con un incremento en la frecuencia de rompimientos de la doble cadena se manifiestan con una mayor migración del ADN nuclear hacia el ánodo, evidenciándose esto último con un marcador fluorescente. Cada célula dañada tendrá la apariencia de un cometa con una cabeza altamente fluorescente y una cola con longitud e intensidad de fluorescencia que se relacionará al número de rompimientos inducidos por los agentes genotóxicos. (Rojas, 1999).

Resultados

Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (HPA's).

Fueron determinados los 16 compuestos establecidos como prioritarios por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) tanto en el componente gaseoso, como en el componente particulado de cada muestra según el método EPA-TO-13. La cantidad total del PAH's fue estimada como la suma de las concentraciones de los 16 hidrocarburos de la muestra durante todo el período de muestreo. La Tabla No.1 muestra las concentraciones de los HPA's en la fase gaseosa, la fase de partículas, y la suma de ambas fases en los puntos del estudio. Podemos observar que la concentración de HPA's totales en la fase gaseosa es más alta que la de la fase particulada. Esto es muy importante para la salud humana puesto que en el estado gaseoso estos compuestos pueden ir más profundos en la zona respiratoria y permanecer atrapados en los pulmones (Botello,1991. Díaz-González, 1995). La distribución de los HPA's entre ambas fases en la atmósfera es determinada por la presión del vapor de los compuestos, por la presión atmosférica y la temperatura. La presión del vapor para los compuestos volátiles está entre 10⁻² a 10⁻⁹ torr, estableciendo una distribución de estos compuestos mayormente en la fase gaseosa para las condiciones de campo imperantes en el área de muestreo. Por otro lado, los HPA's con pesos moleculares elevados, permanecen en el estado líquido, asociados a las partículas debido a sus menores presiones de evaporación.

Con el objeto de comparar las concentraciones totales de HPA's entre dos regiones diferentes en el Estado, los datos fueron reorganizados en dos grupos (tabla 2): Un grupo conformado con los datos provenientes de sitios de la región oeste del estado, con una intensa actividad de producción petrolera; mientras que el segundo grupo fue conformado con datos provenientes de sitios de la región este del estado, en donde prácticamente no existe actividad extractiva de petróleo.

Las concentraciones de HPA's para ambos medios fueron constantemente más altas en los sitios de la región de la producción del petróleo, lo cual se manifiesta en las sumatorias de la tabla 2. A pesar de ello, solo la concentración de HPA's asociada al medio particulado de la región de actividad de la producción del petróleo es estadísticamente más elevada ($p < 0.05$) que su correspondiente medio en la zona de no actividad. La concentración de HPA's del medio gaseoso es más alta en la región de la actividad del petróleo, pero no estadísticamente diferente.

Debido a la alta variabilidad característica de los parámetros meteorológicos en estas planicies costeras, sobre todo en la velocidad y dirección de los vientos, las concentraciones atmosféricas de los agentes contaminadores del aire mostraron una alta variación que hacía difícil de establecer diferencias estadísticas.

Tabla 1. Concentraciones totales (ng/m^3) de HPA's en los medios gaseoso y particulado, así como la suma de ambos, en el total de las muestras ($n=22$). Los valores en cada sitio fueron estimados como la suma de las concentraciones los 16 HPA's durante el período de muestreo. Los números en paréntesis representan el error Standard (E.S.) de los datos.

	Promedio (E.S.)	Mediana	Valor Min	Valor Max
Medio Gaseoso	210.16 (44.6)	105.68	29.98	915.11
Medio Particulado	92.24 (16.8)	63.27	11.46	347.21
Total ($n=22$)	302.40 (50.1)	242.51	65.30	972.95

Tabla 2. Concentraciones totales del HPA's (ng/m^3) de dos diversas regiones en el estado. Los parámetros "n" y "p" representan el número de muestras y la probabilidad, respectivamente. Los números en paréntesis son el error estándar (E.S.) para los promedios y los percentiles 10 y 90 para las medianas.

	Región con actividad petrolera ($n = 12$)		Región sin actividad petrolera ($n = 10$)		<i>p</i>
	Promedio (S.E.)	Mediana (*)	Promedio (S.E.)	Mediana (*)	
Medio Gaseoso	240.77 (73.69)	156.75 (43.8, 469.9)	173.42 (44.2)	96.05 (67.2, 392.2)	0.97369
Medio Particulado	124.72 (25.22)	111.83 (48.2, 218.4)	53.26 (14.3)	42.62 (12.4, 127.7)	0.03211**
Total	365.5 (82.7)	253.55 (98.9, 817.1)	226.69 (41.5)	195.37 (92.9, 417.1)	0.22252

*(percentiles 10 y 90).

** ($P < 0.05$) (Wilcoxon ó Mann-Whitney U test).

La tabla 3 muestra una comparación entre las concentraciones de algunos de los HPA's en las dos regiones estudiadas. Los HPA's enlistados son de interés desde el punto de vista de la salud pública, ya que diferentes instituciones los han asociado con actividad genotóxica, mutagénica o carcinogénica. (IARC: *International Agency for Research on Cancer*; EPA: *U.S. Environmental Protection Agency*;

OEHHA: *Office of Environmental Health Hazard Assessment*), sin embargo, sus efectos sobre la salud humana dependen de la dosis, de la exposición, de la ruta de la exposición, y de las características particulares del individuo expuesto. Nuestro estudio refleja valores consistentemente más elevados para cada uno de estos HPA's en la atmósfera de la región con alta actividad de la producción del petróleo; sin embargo, estas diferencias no eran siempre significativas ($p \leq 0.05$). Analizando estos mismos compuestos como un total, reflejan un valor significativamente más elevado para la región de la extracción del petróleo ($p \leq 0.05$) con el correspondiente riesgo para la salud humana que vive en esta área.

Los HPA's encontrados más frecuentemente en las muestras de aire fueron los compuestos formados por 3 a 6 anillos, como el fenantreno, el benzo(a)antraceno, criseno, benzo(a)pireno y benzo(b)fluoranteno. Estos compuestos se asociaron principalmente a la fase gaseosa de las muestras. En una menor proporción se encontraron HPA's de alto peso molecular, los que estuvieron asociados al componente particulado de las muestras.

El Fenantreno se asocia generalmente a la combustión incompleta de combustibles fósiles¹. El criseno es uno de los HPA's encontrado como componente principal de las muestras de sitios adyacentes a las instalaciones petroleras. Se ha considerado al criseno como huella digital del Diesel y de la gasolina, produciéndose durante la combustión incompleta de estos compuestos. Wang *et al* 1994, reportaron que el fluoranteno y el pireno se pueden utilizar como huellas digitales de la combustión incompleta de hidrocarburos y que el benzo(a)antraceno, el criseno y el benzo(a)pireno pueden estar también presentes en estas muestras, pero en menor grado. Estos HPA's estuvieron presentes en las muestras de aire de la región productora de petróleo.

Tabla 3. HPA's de riesgo para la salud (ng/m^3) en dos regiones del estado de Tabasco, México.

HPA's de riesgo a la salud (ng/m^3)	Región Productora de Petróleo ($n = 12$)		Región no productora de petróleo ($n = 10$)		Valor de p
	Promedio (S.D.)	Mediana* (P10, P90)	Promedio (S.D.)	Mediana* (P10, P90)	
Benzo(a)Antraceno†	39.79 (6.54)	39.71 (15.96, 66.6)	21.88 (4.08)	23.31 (5.01, 39.91)	0.0697
Criseno†	58.81 (12.75)	55.0 (11.94, 85.66)	41.79 (20.1)	20.57 (3.35, 141.24)	0.0927
Benzo(b)Fluoranteno	36.57 (12.66)	13.22 (1.20, 88.68)	18.06 (5.68)	14.12 (1.07, 43.67)	0.8175
Benzo(k)Fluoranteno	47.29 (10.65)	43.10 (14.38, 89.59)	17.36 (3.79)	16.22 (4.29, 35.20)	0.0161**
Benzo(a)Pireno	23.43 (4.46)	17.79 (8.82, 43.73)	22.63 (5.02)	16.09 (6.97, 46.15)	0.9212
Indeno(1,2,3-c,d)Pireno	56.68 (22.93)	28.02 (5.33, 75.32)	41.24 (7.28)	36.99 (12.06, 73.95)	0.6209
Dibenzo(a,h)Antraceno	64.19 (42.09)	23.79 (9.98, 40.75)	26.75 (13.93)	13.96 (1.04, 92.74)	0.1563
HPA's de riesgo para la salud	47 (7.42)	32 (7.35, 85.67)	27 (3.89)	17 (4.11, 55.17)	0.0053**
HPA's de origen pirogénico					
Fenantreno	4.41 (2.07)	1.87 (0.43, 11.32)	5.67 (1.94)	4.51 (0.76, 15.04)	0.1764
Fluoranteno	11.43 (3.19)	7.47 (2.09, 21.52)	8.81 (2.64)	5.08 (3.22, 23.87)	0.4887
Pireno	6.94 (2.16)	4.98 (2.12, 8.74)	4.79 (1.00)	3.98 (1.57, 10.18)	0.5751

*Percentiles 10 y 90.

**($p < 0.05$) Wilcoxon (Mann-Whitney U test).

†También HPA's de origen pirogénico.

Bardh y Ahling (1983) reportaron que el fenantreno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, el benzo(b)fluoranteno y el benzo(k)fluoranteno son HPA's característicos que son producidos en la quema de madera. Estos compuestos también fueron detectados en las muestras de la atmósfera de Tabasco.

Daño Genotóxico en las poblaciones.

El daño al ADN evaluado como migración del ADN (*Tail Length*) fue medido en micras, así como en unidades de longitud del núcleo (Tail/Head) en 50 células de cada individuo.

Los cuatro sitios analizados presentaron niveles de daño genotóxico de moderado a alto (*Tail Length*: 14.21 a 42.14 μm y Tail/Head: 0.97 a 2.83) comparados con el grupo testigo (12.25 μm y 0.63 respectivamente). El grupo con mayor daño muestra una mayor proporción de individuos con células dañadas que el resto de los grupos.

Los resultados muestran diferente nivel de daño genotóxico en los grupos que viven en las regiones con actividad petrolera y sugiere un potencial riesgo a la salud para estos grupos de la población. Se analizan la participación de otros factores que pudieran estar participando en la genotoxicidad observada.

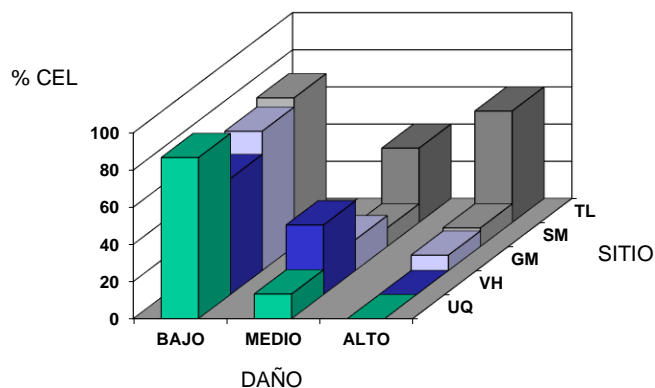


Figura 1. Daño al ADN medido como desplazamiento de ADN en el ensayo de electroforesis unicelular en gel. Daño bajo: $T/H < 1$; Daño Medio: $2 < T/H > 1$; Daño Alto: $T/H > 2$.

Conclusiones

El actual estudio es uno de los pocos informes disponibles sobre HPA's en la atmósfera de Tabasco, de México, y el primero en relacionar estos niveles encontrados con la actividad genotóxica en las poblaciones de la región. La alta variabilidad de las concentraciones del HPA's encontradas en este estudio se asocian a la inestabilidad de los parámetros meteorológicos. Las concentraciones del HPA's varían día a día, reflejando diversos orígenes de las masas de aire y la contribución de diversas fuentes de emisión. Además, algunos HPA's son fotoreactivos y sus velocidades de reacción dependen de la radiación del sol, de la temperatura ambiente y de algunos otros factores meteorológicos (Gigliotti Cari *et al.*, 2000; Lee *et al.* 1998).

Los HPA's de poco peso molecular fueron detectados principalmente en el componente de gas de las muestras atmosféricas en correspondencia a sus características fisicoquímicas (alta presión del vapor), mientras que los HPA's de elevado peso molecular con presiones bajas del vapor fueron detectados mayormente en las partículas atmosféricas de las muestras.

En la atmósfera de la región de Tabasco están presentes la mayoría de los dieciséis HPA's que la EPA establece como contaminantes prioritarios por su riesgo a la salud. La combustión incompleta de hidrocarburos y los procesos de quema de madera parecen ser las fuentes principales de los HPA's encontrados en la atmósfera de la región. La concentración total de HPA's registrada fue mayor en la región de actividad extractiva de petróleo, comparada con las regiones con ausencia de estas actividades.

No existen límites establecidos en México para las concentraciones de HPA's en el aire de la atmósfera. Sin embargo, este estudio demuestra que la salud de las poblaciones humanas que vive en las regiones donde las concentraciones del HPA's fueron detectadas podría estar en riesgo debido al hecho de que podrían estar expuestas crónicamente a dosis ambientales de HPA's. Los resultados de genotoxicidad muestran diferente nivel de daño genotóxico en los grupos analizados, siendo mayor para los que viven en las regiones con actividad petrolera y sugiere un potencial riesgo a la salud para estos grupos de la población.

Referencias

- Alsberg *et al.* Chemical and Biological characterization of organic material from gasoline exhaust particles. *Environ. Sci. Technol.* 1985,19, 43-50.
- Barale y cols. (1991) Correlation between 15 polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) and the mutagenicity of the total PAH fraction in ambient air particles in la Spezia (Italy). *Mutation Research* 249:227-241.
- Bardh N. and Ahling B., 1983. Emissions from Oil-fired Domestic Furnace. IVL Rpt B-717. Gotemburgo, Suecia, *The Swedish Enviromental Institute*.
- Beltrán, J.E. Petróleo y Desarrollo, Gobierno del Estado de Tabasco, 1985, 247 pp.
- Botello, A.V., González y G. Díaz, 1991. Pollution by petroleum hydrocarbons in sediments from contitnental shelf of Tabasco state, Mèxico. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1991, 47, 565-571.
- Botello A. V., Ponce V. G. y Macko S. A. 1996. Niveles de Concentración de Hidrocarburos en el Golfo de México, p. 235. In: A. V.
- Botello, J.L. Rojas Galaviz, J.A. Benítez y D. Zárate Lomelí (Eds). Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias. EPOMEX Serie Científica 5. Universidad Autónoma de Campeche. México 666p Díaz-González, G. *et al.* Evaluación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en suelos hidromórficos de la reserva de la biósfera "Los Pantanos de Centla" en Tabasco, México. *Rev. Int. Ambiental.* 1995,12(1),15-21.
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency). Compendium of Methods for the determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air. Second Edition. Compendium Method TO-13A, Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH's) in Ambient Air Using Gas Chromatography/ Mass spectrometry (GC/MS). Center for Environmental Research. Information Office of Research and Development. U.S. Environmental Protecion Agency. Cincinnati, OH 45268, Enero 1999. EPA/625/R96/010b.
- Lee R. G., Hung H., Mackay D., and Jones K. C., Measurement and Modeling of the Diurnal of Atmospheric PCBs and PAHs. *Environ. Sci. Technol* ,1998. (32) 2172-2179.
- Davis C. S. and Fellin P., A Review of Sampling Methods for Polyaromatic Hydrocarbons in Air. *Atmos. Environ.* 1998. (46) 396.
- DeMarini D.M., Shelton M.L. y Bell D.A. Mutation spectra of chemical fractions of a complex mixture: role of nitroarenes in the mutagenic specificity of municipal waste incinerator emissions. *Mutat. Res.* 1996, 349, 1-20.
- Gigliotti Cari L., Jordi Fachs, Eric D. Nelson, Paul A. Brunciak y Steven J. Eisenreich., Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the New Jersey Coastal Atmosphere. *Environ, Sci. Technol.* 2000. (34) 266-275 p.
- Guzmán, C. 1998. Diseño de una red automática de monitoreo atmosférico para la Terminal Marítima Dos Bocas, Tabasco México. Tesis de Maestría. Facultad de Ingeniería. División de Estudios de Posgrado. UNAM, 1995, 77 pp.
- Mersch-Sundermann V. y cols. 1992. Structural Basis of the genotoxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Mutagenesis* 7(3): 211-218
- Möller M y Alfheim I. Mutagenicity o fair simples from various combustión sources. *Mutat. Res.* 1983, 116, 35-46.
- Sicherer- Roetmann *et al.* The fractionation of extracts of ambient particulate matter for mutagenicity testing. *Atmos. Environ.* 1988, 22, 2803-2808.
- Rojas E. López MC y Valverde M. (1999) Single Cell Gel Electrophoresis Assay: Methodology and Applications. *Jounal of Chromatography B.* 722: 225-254.
- Wang Z., Fingas M, Shu y., Singouin L., Landrialult M., and Lambert P., Quantitative Characterization of PAHs in Burn Residue and Soot Samples and Differentiation of Pyrogenic PAHs from Petrogenic PAHs-The 1994 Mobile Burn Study. *Environ. Sci. Technol.* 1999. (33) 3100-3109.

DETERMINACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAP) EN MUESTRAS DE OSTIONES FRESCOS, MEJILLONES AHUMADOS Y POLLOS A LA LEÑA

**Rolando S. García-Gómez, Pavel Castillo-Urueta, Fabiola Graciela Ruiz-Monterrubio, Laura
Renata Valencia-Pérez-Rea, Carmen Durán-de-Bazúa**

Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental. Facultad de Química, UNAM. Edificio E.
Lab. 301. Apartado Postal 70-305. Coyoacán, 04520 México D.F. México
<rolandoga2000_a@yahoo.com> y <mcduran@servidor.unam.mx>.

*Polycyclic aromatic hydrocarbons (pah) in samples of fresh oysters and in smoked mussels and smoked and
wood-broiled chickens*

Abstract

Numerous toxic compounds are to be found among the industry residues. Some of them are the polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH. Its concentrations vary from 1.0 to 1000 mg kg⁻¹ depending upon the environmental matrix. Since 1950, hazardous properties were found in smoked foods due to the presence of benzo(a)pyrene. However, in Mexico there are yet PAHs regulations for smoked foods. For this reason, in this study, nine PAHs were analyzed and quantified in samples of fresh oysters from the Tamiahua lagoon, in Veracruz, Mexico, and depending upon the toxicity level, three of the more carcinogenic were chosen to be analyzed in two different brands of canned smoked mussels prepared abroad and commercialized in Mexico, I and II, and in two wood-broiled chicken samples prepared by street vendors, and by an established restaurant. Biological materials were ground and freeze-dried, and the dry samples were characterized by chemical analyses to determine moisture contents, and ash, crude fat, and crude protein contents. For PAHs separation and quantification, samples from fresh oysters were analyzed using the United Nations Environment Programme, UNEP-7 (UNEP/IOC/IAEA, 1993). Wood-broiled chicken and smoked mussels PAHs separation and quantification were analyzed using both UNEP-7 (UNEP/IOC/IAEA, 1993), and Environmental Protection Agency, EPA-3630a (EPA, 1990). Compounds identification and quantification was carried out using gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). Results obtained for oysters samples indicated the presence of phenanthrene, fluoranthene, pyrene, chrysene, and benzo(a)pyrene, in concentrations of 0.35 ± 0.01, 0.96 ± 0.26, 0.50 ± 0.09, 0.86 ± 0.09, 0.59 ± 0.04 mg kg⁻¹, respectively. For street vendor's chicken data found were for fluoranthene, pyrene, and benzo(a)pyrene, of 4.78 ± 0.41, 5.53 ± 0.62, and 0.97 ± 0.04 mg kg⁻¹, respectively. For restaurant chicken, concentrations were 1.52 ± 0.20, 1.82 ± 0.32, and 0.62 ± 0.05 mg kg⁻¹, respectively. For brand I, smoked mussels had fluoranthene, pyrene, and benzo(a)pyrene concentrations of 4.09 ± 0.16, 4.85 ± 0.09, and 0.41 ± 0.02 mg kg⁻¹, respectively, whereas for brand II smoked mussels, concentrations were 2.69 ± 0.79, 4.10 ± 0.34, and 0.32 ± 0.05 mg kg⁻¹, respectively. These values are high, considering the international limits (0.03 microgram benzo(a)pyrene per kg for USA and 1 µg kg⁻¹ for Germany, Italy, Switzerland, and Czech Republic).

Key Words: Polycyclic aromatic hydrocarbons, smoked foods, biological environmental matrix, GC-MS

INTRODUCCIÓN

Los residuos de la industria, especialmente la petroquímica, tienen numerosos compuestos tóxicos, entre los que destacan los hidrocarburos aromáticos policíclicos, HAP, compuestos aromáticos de 2 a 7 anillos fusionados entre sí que se encuentran en la biosfera. Estos compuestos se han encontrado en tejidos vegetales, en órganos y tejidos de mamíferos superiores, en moluscos, sedimentos marinos, aguas superficiales de ríos y en alimentos que han sido sometidos a procesos de ahumado o cocción con leña. Se tiene conocimiento que el proceso de ahumado genera una gran variedad de compuestos entre los que se destacan los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). Como México aún no cuenta con ningún tipo de regulación para HAP en alimentos, en este estudio se determinaron y cuantificaron nueve HAP en muestras de ostiones frescos comerciales provenientes de la laguna de Tamiahua, Veracruz, México. De ellos, se escogieron tres de los más cancerígenos para ser determinados en dos muestras de mejillones ahumados enlatados de importación, de dos marcas diferentes, I y II, comercializados en México y en muestras de pollo preparado "a la leña", tanto en la vía pública como en un establecimiento.

OBJETIVO

Establecer una metodología analítica que permita determinar y cuantificar HAP en muestras de alimentos empleando técnicas espectroscópicas y cromatográficas. Los alimentos estudiados fueron ostiones frescos (*Crassostrea virginica*), mejillones ahumados enlatados (*Mytilus galloprovincialis*) y pollos asados con leña (*Gallus gallus*).

MATERIALES Y MÉTODOS

Equipos y reactivos. Metanol (Cat. No. 9093-03) de *J. T. Baker* (Xalostoc, México); hexano (Cat. No. PFT-0980), y diclorometano (Cat. No. PFT-0970), de Prolabo (Monterrey, México); hidróxido de potasio (Cat. No. 3140-01), sulfato de sodio (Cat. No. 3898-01) de *J. T. Baker* (Xalostoc, Mexico); óxido de aluminio (Cat. No. 424 TA 653476), gel de sílice (Cat. No. TA 637234) de *Merck* (Darmstadt, Alemania); todos los disolventes empleados fueron grado cromatografico. Estándares: Acenafteno 99%, naftaleno 99%, fluoreno 99%, fenantreno 99.5%, benzo(a)pireno 99%, fluoranteno 99%, pireno 99%, criseno 98% dibenzo(a,h)antraceno 99% (*Aldrich*, Milwaukee, USA). El cromatógrafo de gases *Carlo Erba* Mod. 8000 Series II (Italy), acoplado a un detector de masas cuadrupolar Mod. MD-800 (Italia). La columna capilar DB-5 (30m x 0.25mm x 0.25µm) de *Phenomenex* (Torrance, California, USA). La fase móvil fue He₂ con un flujo de 1,0 mL min⁻¹.

Preparación de las muestras. Ostiones frescos en concha fueron adquiridos en la zona de pescados y mariscos de la Central de Abastos en la Ciudad de México. Las muestras, según información de los comerciantes, provenían de la laguna de Tamiahua, en Veracruz, México. Para el caso de los pollos se obtuvieron 2 muestras de lugares diferentes. La primera de ellas correspondía a pollos a la leña de un establecimiento y la segunda se adquirió en un establecimiento ambulante de la vía pública. Para el caso de los mejillones enlatados, se adquirieron de 2 marcas comerciales diferentes, I y II, las cuales se cuidó que presentaran características similares en cuanto a su composición, procedencia y que en ambas muestras la etiqueta estableciera la leyenda “mejillones ahumados enlatados inmersos en aceite de semilla de algodón”. Las muestras que no se encontraban enlatadas fueron transportadas en hielo cuidando la cadena de frío desde su adquisición hasta la llegada a los laboratorios del Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental (PIQAYQA) de la Facultad de Química de la UNAM.

Lavado y molienda. Dada las características de fácil descomposición microbiológica que presentan los moluscos frescos, deben procesarse rápidamente para evitar la descomposición causada principalmente por microorganismos proteolíticos, para lo cual se lavan con abundante agua eliminando las impurezas superficiales, así como la materia extraña que pudiera interferir con el estudio. Las valvas se retiraron y se homogeneizó el tejido muscular a 300 rpm en una licuadora estéril, hasta obtener una pasta. Para el caso de los pollos, los pollos asados fueron seccionados en varios trozos, deshuesados, homogeneizándose la piel, los muslos, las piernas y la pechuga, con la ayuda de una licuadora estéril a una velocidad de 300 rpm obteniendo una pasta homogénea amarilla. Para el caso de los mejillones ahumados, debido a que venían inmersos en aceite, éste se separó y los mejillones se molieron en una licuadora estéril a una velocidad de 300 rpm.

Liofilización. En el caso de los ostiones, la pasta se liofilizó (equipo *Labconco*, modelo N890925-4) y el producto seco se molió y homogeneizó en un mortero. En el caso de los pollos y mejillones, una vez obtenidas las pastas se caracterizaron por medio de análisis químicos (AOAC, 1990) y, posteriormente, se liofilizaron y molieron. Las muestras en polvo se guardaron en frascos de color ámbar a -10°C para su posterior análisis.

Extracción de hidrocarburos empleando el método UNEP-7 (1993)

Las muestras liofilizadas se colocaron en cartuchos para extracción, tapándolos con fibra de vidrio. Se colocaron en el equipo de extracción soxhlet, donde se adicionaron 250 mL de metanol grado cromatográfico, manteniendo en reflujo durante 8 horas. Posteriormente, se adicionaron 20 mL de KOH (0.7 M) en metanol y 30 mL de H₂O en un matraz de 250 mL, para saponificar los lípidos presentes en

las muestras. El extracto estuvo durante dos horas adicionales a reflujo, de acuerdo con la técnica de la UNEP-7 (1993). Los extractos se transvasaron a embudos de separación de 500 mL y se extrajeron con hexano grado cromatográfico en tres tiempos con hexano, empleando en las dos primeras extracciones 90 mL y en la última 50 mL. Las fracciones se juntaron y concentraron a 5 mL mediante un evaporador rotatorio (*Büchi*). Los extractos se almacenaron en frascos de color ámbar bajo refrigeración (-10 °C), para su posterior análisis.

Fraccionamiento de los hidrocarburos. La limpieza y fraccionamiento de los extractos para la obtención de hidrocarburos aromáticos se realiza empleando columnas cromatográficas de vidrio de 30 cm. Las columnas se empacaron con 10 g de sílice y 10 g de alúmina (activadas a 200 °C durante 8 h y desactivadas parcialmente con agua al 5 %). Después, se adiciona 1,00 g de sulfato de sodio anhidro para eliminar el agua que pudiese tener la muestra. La elución de las muestras se lleva a cabo empleando mezclas de disolventes con diferentes polaridades.

Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) empleando CG/EM

Para la identificación y cuantificación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos se empleó un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de masas, *Carlo Erba*, modelo 8000. Serie II, MD-800. Las fracciones de interés se analizaron en el modo sin dividir (*splitless*), empleando una columna capilar (DB-5) de 30 m de longitud con un diámetro interno de 0.25 mm y de 0.25 µm de espesor de capa de fase estacionaria compuesta de una relación del 5% fenil-95% metil polisiloxano. La temperatura inicial de la columna fue 90 °C por 1 min, incrementándose hasta 180°C a 8°C/min, después aumentó a 245 °C a 5 °C/min y, finalmente, se elevó a 300 °C a 4 °C/min, manteniendo esta temperatura por 7 min. La temperatura del inyector fue de 220 °C. El método de obtención de los espectros se realizó en la variante de "Reconocimiento selectivo de iones" (SIR), con 4 ciclos/min. La separación e identificación de los compuestos en estudio se realizó mediante la comparación de los tiempos de retención de los nueve estándares para el caso de los ostiones acenafteno (ACEN), fluoreno (FLN), fenantreno (PHE), benzo(a)pireno (B(a)P), fluoranteno (FLT), pireno (PYR), criseno (CHR), dibenzo (a,h)antraceno (DBA), naftaleno (NAP) y de tres estándares para el caso de los pollos y mejillones FLT, PYR Y B(a)P y mediante la identificación de los iones moleculares correspondientes a cada estándar. Para la cuantificación de los HAP se utilizó la técnica de estándar externo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización química de las muestras. Los valores obtenidos se compararon con los de la literatura (INNSZ, 2000). Se observó que los valores obtenidos para las muestras de ostiones fueron muy similares a los reportados en la literatura. La determinación química de las muestras secas no pudo compararse con la misma fuente ya que solamente se tenían datos para muestras frescas.

Cromatogramas y espectros de masas en los estándares y en las muestras de estudio para ostiones. Para el análisis de las muestras de ostiones se preparó una mezcla con 9 estándares (Figura 1), para observar la retención de los compuestos, tanto en los adsorbentes de la columna, como en las muestras de ostiones. Los resultados obtenidos para las muestras de ostiones frescos permitieron identificar PHE, FLT, PYR, CHR y B(a)P, en concentraciones de 0.35 ± 0.01 , 0.96 ± 0.26 , 0.50 ± 0.09 , 0.86 ± 0.09 , 0.59 ± 0.04 mg kg⁻¹, respectivamente. En la Figura 2, se muestra el cromatograma de una muestra de ostiones en la que se determinaron PHE, PYR y B(a)P. Todas las muestras fueron analizadas por la técnica de CG/EM determinando, tanto los tiempos de retención de cada compuesto, como el ion molecular de los mismos.

Cromatogramas y espectros de masas de los estándares de las muestras de pollo y mejillones. Para este análisis se preparó una mezcla conteniendo los 3 estándares, FLT, PYR y B(a)P, con una concentración de 10 mg kg⁻¹. En la Figura 3 se observan los picos cromatográficos correspondientes a FLT, PYR y B(a)P, encontrados en las muestras de pollo (establecimiento). Los tiempos de retención para estos compuestos fueron 24.18, 25.22 y 36.42 minutos respectivamente. La identificación se realizó mediante la comparación de los tiempos de retención obtenidos en las muestras y los obtenidos en los

estándares. La comprobación de los compuestos se realizó mediante el detector de masas en el cual se identificaron los iones moleculares correspondientes FLT y PYR con 202 UMA y B(a)P con 252 UMA. La Figura 4 muestra el espectro de masas de B(a)P determinado en las muestras de mejillones de la marca I.

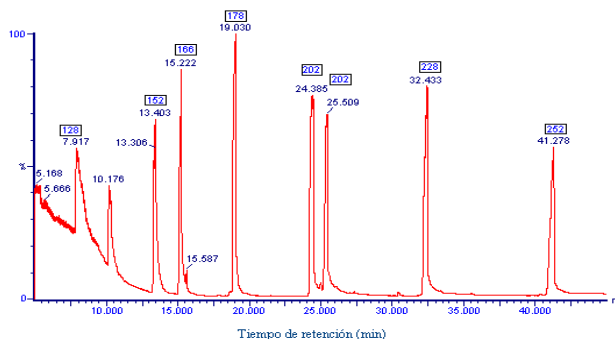


Figura 1. Cromatograma de una mezcla de 9 estándares.

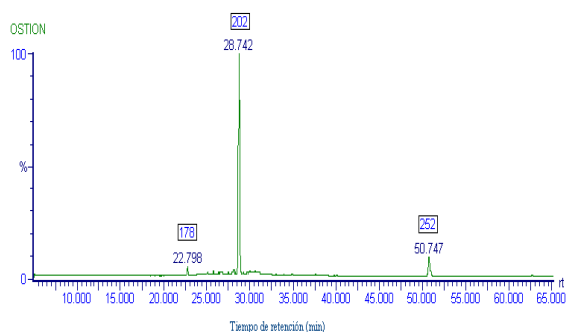


Figura 2. Cromatograma de una muestra de ostiones.

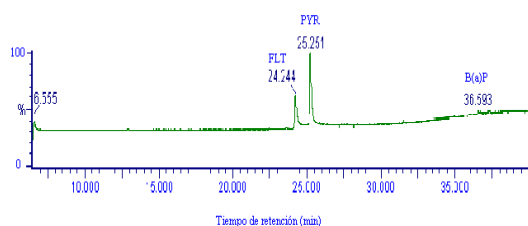


Figura 3. Cromatograma de una muestra de pollo “establecimiento”.

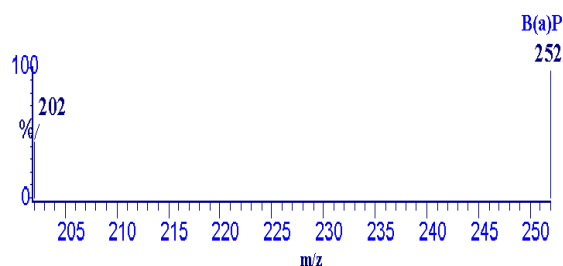


Figura 4. Espectro de masas del benzo(a)pireno en una muestra de mejillones marca I.

Cuantificación de HAP en las muestras de mejillones. Ambas marcas de mejillones ahumados presentaron la misma tendencia. La concentración más alta fue la del PYR, lo cual indica que efectivamente se sometieron a un proceso de ahumado; sin embargo, al tratarse de marcas comerciales importadas es difícil conocer el proceso de ahumado que siguieron. Respecto a las altas concentraciones de FLT y de B(a)P obtenidas en los mejillones podrían deberse a tres factores: El proceso de ahumado, la posibilidad de que si hubiera HAP en el ambiente, al tratarse de organismos filtradores del mar, absorberían esa contaminación por HAP reflejada en los niveles de éstos en el mar (Santodonato, 1983) y, finalmente, a que se encuentran inmersos en aceite de semilla de algodón y éste ayuda a retener los HAP por su alta naturaleza lipofílica (Linder, 1995; Moret, 2000). Los valores encontrados de FLT, PYR y B(a)P, en la marca II de 4.09 ± 0.16 , 4.85 ± 0.09 y 0.41 ± 0.02 , respectivamente, fueron más altos en comparación con la marca I. Por otra parte, los resultados que se obtuvieron de las dos marcas estudiadas sobrepasan los límites permisibles en Alemania, Italia, República Checa y Suiza ($1 \mu\text{g kg}^{-1}$ B(a)P máxima) y EUA, $0.03 \mu\text{g kg}^{-1}$ B(a)P (Simko, 2002). En México no se cuenta con ningún tipo de legislación que regule la presencia de estos compuestos. Estos productos estarían violando la legislación internacional. Aunque la exposición a los HAP mediante este alimento puede ser un factor importante para el desarrollo de cáncer.

Cuantificación en las muestras de pollos. De los 3 HAP analizados el que presentó una mayor concentración de los tres fue el pollo de la “vía pública”, en comparación al obtenido del “establecimiento” y, a su vez, a lo reportado en la literatura, donde se ha encontrado desde 0.2 hasta 2.1 mg kg⁻¹ de B(a)P en la carne ahumada (SCF, 2002). Los valores obtenidos se deben principalmente al proceso de ahumado y al tiempo de exposición de las muestras, siendo el de combustión sin llama utilizado para el pollo obtenido de la vía pública en un tiempo de 2 horas y media. Adicionalmente, se ahuma 10 minutos más cuando el consumidor lo adquiere. En cambio, el pollo del establecimiento está sujeto a un proceso de ahumado con humo por fricción y el tiempo es de 2 horas. Cabe aclarar que en el primer procedimiento la muestra está en contacto directo con la fuente calórica ocasionando que los HAP se formaran no solamente por la combustión de la leña sino también debido a la de la grasa que contiene el pollo, además de tener más contacto con los HAP por la exposición directa de los vehículos automotores de las avenidas en donde se encuentran los vendedores, lo que podría aumentar la concentración de HAP en esta muestra. Por otra parte, el pollo del establecimiento se encuentra medianamente protegido contra los contaminantes del ambiente y su proximidad con la fuente calórica no es directa (Phillips, 1991). Sin embargo, estas concentraciones no causarían daños a la salud. Cabe recordar, sin embargo, que una ingestión sistemática puede causar cáncer, ya que se acumulan en la grasa corporal, principalmente el B(a)P. Por ello; una recomendación a las autoridades sanitarias correspondientes podría ser la de regular la concentración de dichos compuestos en los alimentos.

Análisis estadístico para las muestras de pollo y mejillones. El análisis se realizó para conocer si existían diferencias significativas al comparar las dos marcas de mejillones ahumados y los pollos adquiridos en la vía pública y en el establecimiento. Los resultados para las dos marcas demostraron que no existe diferencia significativa entre ellas. Esto indicaría que el proceso de ahumado en ambas industrias es similar, tanto en su producción como en su proceso de conservación. Se encontró que sí hubo diferencia significativa entre las dos muestras de pollo (al 0.01 y al 0.05). El proceso de ahumado, en ambos casos, probablemente juega un rol importante en las concentraciones de compuestos cancerígenos (Almaraz, 2001; SCF, 2002).

CONCLUSIONES

- Mediante el análisis químico se caracterizaron las muestras de ostiones comerciales provenientes de la laguna de Tamiahua, Ver., México. Los valores determinados se encontraron muy cercanos a los valores reportados en la bibliografía. Las concentraciones de los cinco HAP identificados en las muestras se encontraron alrededor de 0.35 y 0.96 mg kg⁻¹ de ostión y 0.59 mg B(a)P kg⁻¹. Esto indica que excede la normatividad de EEUUA y de varios países europeos, por lo que deben muestrearse de manera continua y, de ser necesario, prohibir su ingestión (0.03-1 microgramos B(a)P por kg).
- Los valores encontrados de FLT, PYR y B(a)P en los productos de las marcas I y II de mejillones, exceden las normas internacionales, por lo que debiera controlarse su importación.
- Las concentraciones obtenidas de B(a)P exceden lo deseable (0.32 ±0.05, 0.41 ±0.02, 0.62 ±0.05 y 0.97 ±0.04 mg kg⁻¹), como muchos productos reportados en la literatura. En Noruega, en 1996, se encontraron 5.3 mg kg⁻¹ de B(a)P en pescado ahumado, mientras que en 2002, EUA reportaron 150 mg kg⁻¹ carne asada. La variabilidad de estos reportes se debe, tanto a la especie a cocinar, como a los diferentes procedimientos usados para ahumar, los cuales engloban tanto el tipo y la composición de la madera, el tipo de generador (interior o externo), la accesibilidad de oxígeno, la temperatura de generación de humo y el tiempo de ahumado, entre otros factores. Se espera que estos resultados aceleren el proceso de regulación en esta materia en México.

BIBLIOGRAFÍA

- AOAC.1990. *Official Methods of Analysis*. Association of Official Analytical Chemists. 30a Ed. AOAC, Washington, D.C, EEUUA. Pp. 152-164.
- Almaraz, L. 2001. *Presencia y toxicidad de los hidrocarburos aromáticos policíclicos formados durante el ahumado y el tratamiento térmico de la carne y sus derivados*. Tesis Profesional, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. Estado de México, Cuautitlán, México. Pp. 10-11, 19-21.
- EPA. 1990. *Method 3630a*. Silica Gel Cleanup. Agencia de Protección Ambiental de los Estado Unidos de América. Washington, DC, EEUUA. Pp. 1-7.
- INNSZ. 2000. *Tablas de Composición de Alimentos Mexicanos*. Instituto Nacional de Nutrición "Salvador Zubirán". México, D.F., México. Pp. 154, 155, 172, 173.
- Linder, E. 1995. *Toxicología de los Alimentos*. Ed. Acribia S.A. Zaragoza, España. Pp. 158-160.
- Moret, S. 2000. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Edible Fats and Oils: Occurrence and Analytical Methods. *Journal of Chromatography*; **882**: 245-253.
- Phillips, D. 1999. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Diet. *Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, **443**:139-147.
- Santodonato, D. 1983. Multimedia human exposure and carcinogenic risk assessment for environmental PAH. *Polynuclear Aromatic Hidrocarbons: Formation, metabolism and measurement*. 435-447
- SCF. 2002. Scientific Committee on Food. Opinion of the Scientific Committee on Food on the risks to human health of polycyclic aromatic hydrocarbons in food *European Commission*. Viena, Austria. Pp. 84.
- Simko, P. 2002. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in smoked meat products and smoke flavouring food aditives. *Journal of Chromatography B*. **770**:3-1.
- UNEP/ IOC/ IAEA. 1993. Determination of Petroleum Hydrocarbons in Sediments Reference Method No 20. United Nations Enviroment Programme (UNEP). París, Francia.

CONCENTRACION DE PLOMO EN SANGRE EN VETAGRANDE (ZACATECAS, MEXICO)

**Eduardo González-Valdéz⁵, Eduardo Manzanares-Acuña¹, Héctor René Vega-Carrillo¹,
Consuelo Letchipía de León, Gema A. Mercado Sánchez³, Miguel Ángel Salas-Luévano² y Víctor
M. Hernández-Dávila¹, Laura J. Guzmán Enríquez⁴.**

Cuerpo Académico de Radiobiología. Unidades Académicas de; Estudios Nucleares¹, Agronomía², Matemáticas³, U.A. de Biología Experimental⁴ Universidad Autónoma de Zacatecas Ciprés 10, Fracc. La Peñuela Zacatecas, 98062 (México). ⁵Universidad Michoacana (México). <emanz_44@yahoo.com>.

Lead concentration in blood from highly risked Population-group in Vetagrande town, Zacatecas (Mexico)

Abstract

Vetagrande town (Zacatecas, Mexico) is an ancient mining town where with soil rich in heavy metals, this has been increased by the mining tails with lead released. In areas with similar features there is a potential risk of contaminations of people who live there. From that population children and pregnant women are the group with higher risk. In this study Pb concentration has been determined in 83 blood samples obtained from 80 children (less than 15 years old) and three women in the aim to determine the lead contamination. Children sample is the 32% of the total minors living in the population and the analysed women are those that agrees to participate in this investigation. Lead concentration in blood was measured using voltamperometry by anodic solution, this is a technique recommended by the Mexican norm NOM-199-SSA1. This norm defines 6 categories of contamination: Category I is considered as normal and no actions are recommended, from category II to VI there are several recommendations that should be followed. Forty five percent of minors were found in category I, 16.25% are in category II, 33.75% are in category III and only 5% are in category IV. These results are relevant in terms of health care because more than 50% of children in this town requires the immediate intervention by the government health authorities. The probable cause of lead presence in lead is attributed to the high concentration of this metal in soil, as well to hygienic habits in children.

Key word: Lead in blood, Vetagrande, lead impact.

INTRODUCCIÓN

La principal actividad económica de la comunidad de Vetagrande es la minería. A lo largo de su historia minera los residuos del proceso de beneficio de los minerales metálicos de interés, conocidos como jales, han sido depositados en áreas ubicadas en torno a la población.

El plomo no tiene ninguna función biológica en los organismos vivos; sin embargo, se utiliza diversas actividades y por ende constituye una fuente de exposición para todos los grupos de edad tanto para los trabajadores expuestos, como para la población general (Jiménez-Gutiérrez *et al.*, 1999). Las fuentes más comunes de la exposición del plomo son el polvo de las viviendas que utilizan pintura con plomo, el suelo contaminado y las emisiones de los motores de los vehículos e industrias. Existe evidencia que establece una correlación entre la cantidad de plomo en el polvo de la casa con los niveles de plomo en sangre de los niños (Meyer *et al.*, 2005).

El Pb, al igual que otros metales pesados, es no-degradable, por lo que una vez que se libera al ambiente tiende a permanecer allí por largos periodos, su distribución no es uniforme y no experimenta procesos de la dispersión y de la migración (Garza *et al.*, 2005).

El 50% de plomo inorgánico es inhalado y puede ser absorbido en los pulmones. En el caso de los adultos entre el 10 al 15% de plomo que ingresa a su organismo proviene de los alimentos. Los niños, pueden absorber hasta 50% por el aparato gastrointestinal. Una vez en la sangre el plomo se liga a los eritrocitos y se acumula en el sistema óseo; la eliminación es lenta y principalmente por vía urinaria. La vida media del plomo en sangre es aproximadamente de 30 días mientras que en esqueleto de entre 20 y 30 años (Järup, 2003).

La exposición de plomo, en los países en vías de desarrollo, es un riesgo futuro que altera el desarrollo cognoscitivo ya comprometido en los niños debido a la desnutrición y a enfermedades infecciosas.

Los niveles de plomo en sangre son un indicador que permite determinar el tratamiento que se debe aplicar a los niños expuestos. En los últimos años el valor umbral de la concentración de plomo en sangre se ha venido reduciendo; sin embargo, no existe un consenso sobre la cantidad mínima permisible (Hashisho y El-Fadel, 2004). La contaminación por plomo es la enfermedad más prevenible (Wright *et al.*, 2005) para lo cual es necesario identificar las fuentes posibles.

La determinación de plomo en sangre se hace mediante espectroscopia por absorción atómica o mediante voltamperometría anódica (Markowitz, 2003). El objetivo de este estudio fue determinar el nivel de Pb en sangre, en los menores de 15 años de Vetagrande, Zacatecas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Vetagrande se encuentra a 22° 49' 50" latitud norte y 102° 33' 42" longitud oeste, y a una altura de 2600 msnm. Se ubica en la región central del estado de Zacatecas en México a 6 kilómetros, en línea recta, al noreste de la Ciudad de Zacatecas. El municipio de Vetagrande tiene una población de 7228 habitantes, de éstos 1050 habitan en la cabecera municipal. De un total de 253 infantes que habitan en Vetagrande (INEGI), se seleccionó una muestra de 80, con un 95% de nivel de confianza y con un error del 5%, la selección se hizo en forma irrestricta y al azar.

Para la toma de muestras de sangre, las manos de los niños se lavaron con agua tibia jabonosa que se complementó mediante torundas con alcohol; luego se puncionó el dedo anular, de donde con un tubo capilar con EDTA se colectó la muestra de sangre (50 µL). La sangre se vació en un vial con ácido nítrico 2 N para digerirla y facilitar la liberación del plomo, y se almacenó a una temperatura de 4 °C. La determinación de plomo en sangre se realizó por medio de Voltamperometría de redisolución anódica recomendada en la Norma Oficial Mexicana NOM-199-SSA1 (NOM 2002). Para el análisis, los niños se distribuyeron en 4 grupos etáreos y por género. Para cada grupo se obtuvo el promedio y la desviación estándar de la concentración de plomo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Concentración de plomo en las muestras de sangre

La concentración de plomo en sangre, por género y edad, se muestran en el cuadro 1, donde se ha incluido la categoría en que se ubican los afectados de acuerdo con la norma oficial mexicana.

De los 80 niños analizados, 36 tienen niveles inferiores a 10 µg/dL (45% en la Categoría I), la cual se considera como aceptable. Los menores de 11 años son los más afectados, debido a que tienen mayor interacción con el suelo. 45 presentan niveles superiores a los 10 µg/dL, es decir, 55% de la población están en la categoría II y III, las cuales se consideran tóxicas o de envenenamiento.

La concentración promedio en general de plomo en sangre fue de 13.6 ± 7.7 ug/dL. Bajo la prueba de t-Student, no hubo diferencia estadísticamente significativa entre el grupo de los niños y las niñas. Los valores promedio de plomo en sangre, en niños es de 15.1 ± 8.9 ug/dL y en niñas es de 12.1 ± 5.8 ug/dL.

Cuadro 1. Niveles de Pb en sangre en infantes de Vetagrande, Zacatecas.

Valores promedio de la concentración de plomo en sangre de infantes (niños y niñas).						
Grupo Etáreo	Varones [µg/dL]	Categoría	Mujeres [µg/dL]	Categoría	Mujeres y Varones [µg/dL]	Categoría
0-3	15.8±6.1	III	11.2±5.1	II	13.2±5.9	II
4-5	15.4±8.9	III	15±4.9	III	15.2±6.8	III
6-11	15.8±9.8	III	10.5±4.5	II	13.4±8.3	II
12-15	8.4±5.7	I	6.5±2	I	7.9±5.1	I

CONCLUSIONES

Los niveles de Pb en sangre en los infantes analizados indican que el 55% de la población infantil de esa comunidad presenta niveles de plomo en sangre que los ubican en las categorías II y III, lo que implica que existe un serio riesgo para la salud. La población restante tiene niveles de plomo en sangre que los ubica en la categoría I que, de acuerdo con la norma mexicana, no se requiere de ninguna acción especial.

La actividad minera que propició la fundación y desarrollo de la población ha generado un pasivo ambiental en el suelo de la población que es rico en Pb, que se vuelve biodisponible a través de suelo.

El jardín de niños y la escuela primaria de la población son espacios comunes que comparten los niños y su actividad los lleva a entrar en contacto, directa e indirectamente, con el suelo. Así, la ausencia de pavimentación y la concentración de Pb en suelo aunado a pobres hábitos higiénico-dietéticos son los causantes de la contaminación de Pb de los niños de Vetagrande.

Agradecimientos:

Este estudio fue apoyado el COZCYT bajo el contrato FOMIX-Zac 2003-C01-0107.

LITERATURA CITADA

- Garza, A., Chavez, H., Vega, R., Soto, E. (2005). Mecanismos Celulares y Moleculares de la Neurotoxicidad por Plomo. *Salud Mental*. 28 (2), 48-58.
- Hashisho, Z., El-Fadel, M. (2004). Impacts of Traffic-Induced Lead Emissions on Air, Soil and Blood Lead Levels in Beirut. *Environmental Monitoring and Assessment*. 93, 185–202.
- INEGI. (En línea) XII Censo Nacional de Población y Vivienda del 2000. <http://www.inegi.gob.mx/difusion/poblacion/definitivos/muestra/los_censos.htm (2000). Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática. (Consultado el 15 de Julio de 2005).
- Järup, L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*. 68: 167–182.
- Jiménez-Gutiérrez, C., Romieu, I., Ramírez-Sánchez, A.L., Palazuelos-Rendón, E., Muñoz-Quiles, H. (1999). Exposición a plomo en niños de 6 a 12 años de edad. *Salud Pública de México*. 41(2), 72-81.
- Markowitz, M.E. (2003). Manejo de la intoxicación por plomo en la niñez. *Salud Publica México*. 45 (2), 225-231.
- Moore, L.E., Wilson, R.T. (2005). Lifestyle Factors, Exposures, Genetic Susceptibility, and Renal Cell Cancer Risk: A Review. *Cancer Investigation*. 23, 240–255.
- Norma Oficial Mexicana NOM-199-SSA1-2002, Salud ambiental. Niveles de plomo en sangre y acciones como criterios para proteger la salud de la población expuesta no ocupacionalmente.
- Wright, N.J., Thacher, T.D., Pfitzner, M.A., Fischer, P.R., Pettifor, J.M. (2005). Causes of lead toxicity in a Nigerian city. *Archives of Disease in Childhood*. 90, 262-266.

ESTUDIO EPIDEMIOLOGICO DE INTOXICACION POR PLOMO (SATURNISMO) EN 102 PERSONAS DE UNA MISMA CIUDAD

J. Groiss Buiza, R. Bajo Gómez, J.F. Sánchez Cancho* y J.M. Ramos Aceitero*

*S. de Hematología. Hospital Universitario Infanta Cristina de Badajoz y *Dirección General de Salud Pública de la Junta de Extremadura.*

Epidemiological study about lead poisoning in 102 people of the same city.

Abstract:

The intoxication for environmental, labour, or accidental lead induces pathology haematological, neurological, renal and cardiocirculatory, mainly. The lead poisoning is a pathology of late diagnosis, due to the character inespecific of the symptoms. We present a revision of the lead and the human health, as well as the study carried out as consequence of the intoxication diagnosis by 102 people's lead in the period of some months, all them residents in the same city, due to drink acid and soft waters through lead pipes. The clinic, the origin of the anemia in an erythropoietin decreases and the spontaneous elimination of the lead until reaching a plumbemia 50% of the initial with a medium of 8 months is described.

Key words: *Lead poisoning.*

Palabras clave: Plomo, saturnismo, Epidemiología.

INTRODUCCION

Concepto

La intoxicación por plomo medioambiental, laboral o accidental induce patología multiorgánica: hematológica, neurológica, renal y cardiocirculatoria, principalmente. La intoxicación por Pb es una patología de diagnóstico tardío, debido al carácter inespecífico de los síntomas y su aparentemente moderada relevancia. Dada la proximidad entre el ser humano y el Pb se debería pensar más en esta patología.

Fuentes de exposición al Pb: Fuentes naturales:

Suelo:

El Pb contenido en la tierra desmenuzada es de 20 ugs/g. Las rocas graníticas con un alto contenido ácido tienen más cantidad de Pb que las rocas basálticas o básicas. La arena contiene hasta 70 ug/g y las rocas con sales de fosfatos hasta 100 ug/g. Los sedimentos marinos profundos contienen hasta 200 ug/g. El Pb en el suelo es relativamente insoluble e inmóvil, si bien las aguas ácidas pueden disolverlo y adentrarlo en el ciclo biológico a través de plantas, ingesta líquida y compuestos orgánicos.

Aire:

Hay plomo en el aire en muy pequeña cantidad, proviene de polvos de silicatos, erupciones volcánicas, fuegos forestales, humos de meteoros o meteoritos y el derivado del *decay* del Radon. Este Pb va en forma de aerosol formando partículas mayores que las habitualmente presentes en el aire, por esta razón tienen gran tendencia a depositarse rápidamente en el suelo.

Agua:

Una vez que el plomo metálico de la naturaleza ha entrado en el agua su movilidad y capacidad de entrar en el ciclo biológico aumenta enormemente.

Fuentes antropogénicas.

Suelo, vegetación y polvo:

El plomo emitido a la atmósfera por el ser humano se deposita en el suelo proveniente del aire y allí acaba formando sulfato de Pb principalmente. Llega a ocupar hasta una profundidad de -5,0 cm a concentraciones muy altas, incluso de 2.000 ug/g. Por debajo de los cinco centímetros ya disminuye mucho. Se llega a estimar como la más común fuente de contaminación en los niños.

Aire:

La mayor fracción de plomo atmosférico proviene de la combustión de los derivados del petróleo, en los cuales se usaba como antidetonante. El Pb emitido por la industria es muy importante, pero solo a escala local, ya que produce partículas abundantes, pero de gran tamaño, que caen enseguida al suelo. El área afectada por este tipo de contaminación no llega a ser mayor de 5 Km. de radio alrededor de la industria correspondiente.

Agua:

El plomo entra en los ríos, lagos y mares como iones solubles provenientes de las rocas y el suelo de los lechos y por depósito de material sedimentado desde el aire. La concentración de Pb en agua dulce es de unos 10 ug/l, aunque pueden tener lugar mayores concentraciones en aguas polutas, aguas de zonas de alta mineralización de Pb, en aguas blandas o en aguas ácidas.

Las principales fuentes de Pb en el agua ingerida son: tuberías antiguas hechas de Pb, soldaduras de Pb en tuberías de cobre, soldaduras de Pb en vasijas para hervir el agua, conducciones de hierro o acero galvanizado, el estearato de Pb usado como estabilizador en las conducciones de PVC y pinturas de Pb en el interior de recipientes de almacenamiento.

El desprendimiento de Pb desde las conducciones al agua se atribuye usualmente al pH del agua de suministro. Se sabe que el agua ácida disuelve Pb cuando pasa a través de la conducción. En menor proporción, el agua blanda (la que lleva muy pocos minerales en suspensión) también arrastra Pb de las conducciones.

El proceso de cocción de los alimentos en agua contaminada también es una importante fuente de envenenamiento. La cocción produce radicales libres del tipo sulfidril, cisteína, metionina, carboxilo e imidazol los cuales tienen gran avidez por el Pb.

En 1978 la OMS determinó que una tasa de Pb en sangre no asociado con efectos deletéreos debía ser menor de 20 ug/dl; para conseguir dicho nivel la concentración de Pb en agua debía ser menor de 50 ug/L, así que este es el límite legal establecido en la mayoría de los países.

Alimentos:

Se ha encontrado plomo prácticamente en todos los alimentos de uso común tanto en las sociedades industriales como en las sociedades primitivas, en circunstancias accidentales y fraudulentas: destilados, colorantes, vasijas de barro, munición, *etc.*

Pinturas:

El plomo en las pinturas representa una fuente importantísima de ingesta de Pb sobre todo en niños que viven en casas antiguas.

Fuentes ocupacionales:

Todas aquellas industrias, a grande o pequeña escala, que trabajan con plomo son de alto riesgo: Fundiciones, construcciones con material con Pb, uso de acero o zinc galvanizado, astilleros, manufactura de baterías eléctricas, fábricas de pinturas, pintura con *spray*, fábricas y carpintería de PVC, fábricas de cristal con soplado artesanal, fábricas de cerámica y reparación de radiadores de automóviles, entre otras.

Otras fuentes:

Hay un gran número de otras fuentes de plomo distintas a las obviamente relacionadas con la industria, algunas fáciles de sospechar y otra insospechadas, como las que se comentan a continuación, medicinas populares-folclóricas-costumbristas, cosméticos “antiarrugas”, tintes para el cabello, tinta de impresión, etc.

Fisiopatología de la intoxicación por plomo.

El plomo ingerido o inspirado circula unido a proteínas del hematíe y se distribuye a todos los órganos, almacenándose en hueso de manera semejante al Ca.

Produce anemia disminuyendo la síntesis de grupo HEM por bloquear diversas enzimas sobre todo la delta-aminolevulinato-dehidrasa. Altera la composición lipídica de la membrana del hematíe induciendo cierta hemólisis.

Los compuestos orgánicos del Pb son muy lipófilos y se depositan fácilmente en los lípidos de las vainas neuronales tanto motoras como sensoriales y vegetativas, bloquea los canales del calcio y los receptores dependientes de GABA: Parresias, parestesias y dolor abdominal. En niños: Retraso psicomotor e intelectual.

En riñón induce glomerulopatía y tubulopatía con hipertensión e hiperuricemia. Impide la producción de eritropoyetina lo que contribuye de forma fundamental a la anemia. Es eliminado por riñón.

El presente documento constituye una revisión del problema que para la salud puede presentar el Pb, así como el estudio realizado como consecuencia del diagnóstico de 102 casos de impregnación por Pb en el periodo de unos meses, todos ellos residentes en la misma localidad, debidos a la ingesta de aguas ácidas y blandas (véase tabla 1) a su paso por tuberías de Pb.

Tabla 1. Características del agua de consumo.

<p>COLOR: nivel guía 1, concentración máxima admisible 20 mg/L Pt/Co. Resultados: < 5 mg/L</p> <p>TURBIDEZ: nivel guía 1, concentración máxima admisible 6 U.N.F Resultados: entre 0,10 y 4</p> <p>pH: nivel guía 6,5-8,5 unidades, máximo 9,5. Resultados: 6,5 unidades.</p> <p>ANHIDRIDO CARBONICO LIBRE: el agua no debería ser agresiva. Resultados: 16,59 mg/L CO₂</p> <p>DUREZA TOTAL: aguas muy blandas < de 10 °F, blandas de 10-15 °F, semiduras de 15 –30 °F, duras de 30-50 °F y muy duras > 50° F. Resultados: < de 10 °F.</p> <p>CALCIO: nivel guía 100 mg/L Ca. Resultados: 16 ±1 mg/L Ca</p> <p>MAGNESIO: nivel guía 30 mg/L Mg, máximo 50. Resultados: 3 ±1 mg/L Mg.</p> <p>HIERRO: nivel guía 50µg/Fe, máximo 200. Resultados: 160 µg/Fe</p> <p>MANGANESO: nivel guía 20 µg/Mn, concentración máxima 50 µg/Mn. Resultados: 42,36 µg/Mn.</p>

OBJETIVOS:

- Describir los efectos deletéreos del Pb en nuestros pacientes.
- Determinar el tiempo de eliminación del Pb circulante en el ser humano.

MATERIAL Y METODOS:

Se han estudiado 102 personas, con edades entre los 15 y 84 años, 36 hombres y 66 mujeres, con seguimiento desde marzo de 2000 hasta noviembre de 2005, con niveles de Pb en sangre total mayor de 20 ug/dL.

La plumbemia se ha cuantificado en sangre total por espectrofotometría de absorción atómica.

El tiempo de eliminación del Pb circulante se valoró mediante estadística actuarial: curvas de supervivencia de Kaplan Meier y regresión de Cox.

RESULTADOS:

Sintomatología neurológica: es la más frecuentemente referida. (Tabla 2) Con plumbemias superiores a 40 ug/dL todos los pacientes tuvieron tres o más síntomas neurológicos (16 casos). Los pacientes con menos de tres síntomas neurológicos o asintomáticos tuvieron plumbemias inferiores a 40 ug/dL.

“Hipertensión arterial-hiperuricemia-daño renal”: es una tríada frecuente en la intoxicación por Pb en nuestros casos (6 casos), aunque puede presentarse también de forma incompleta (15 casos).

Anemia: Se evidencia en nuestros casos una disminución significativa de la hemoglobina con plumbemia superior a 40 ug/dL (Tabla 3), que sería debida a una respuesta insuficiente en la síntesis de eritropoyetina (Tabla 4).

Tabla 2. Síntomas neurológicos.

Síntomas	Nº Casos	Síntomas	Nº Casos
Dolor abdominal	26	Paresias parestesias	21
Estreñimiento	8	Mareos	11
Náusea	7	Sordera	1
Vómito	6	Ataxia	1
Anorexia	6		
Somnolencia	11	Irritabilidad	8
Amnesia	10	Labilidad afectiva	2
Insomnio	8		

Tabla 3. Disminución de la hemoglobina con la plumbemia.

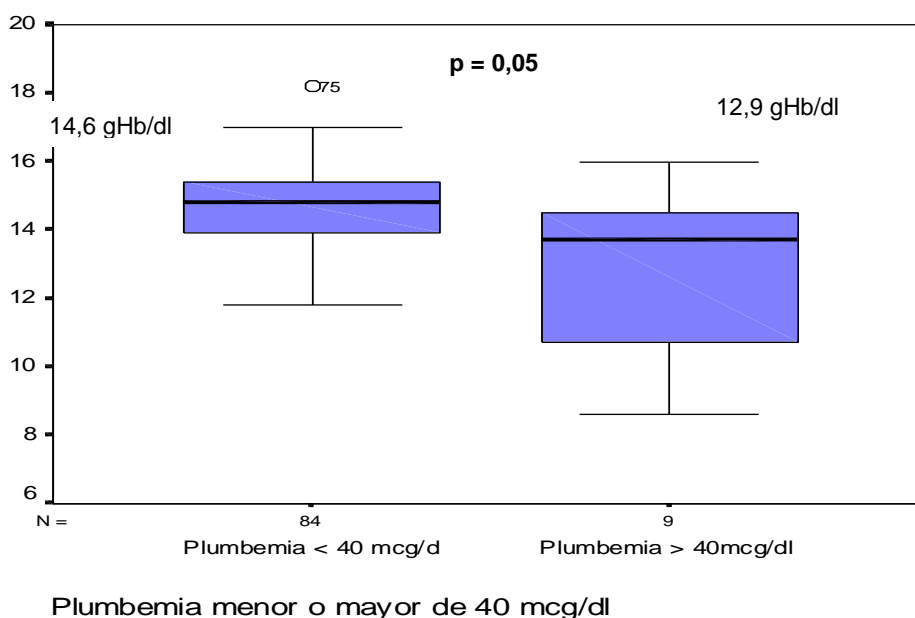
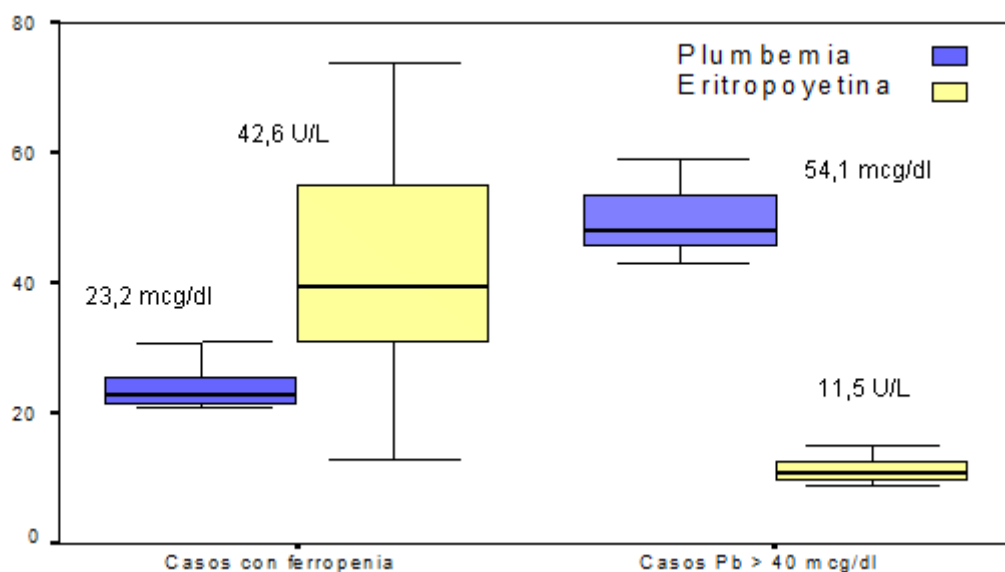


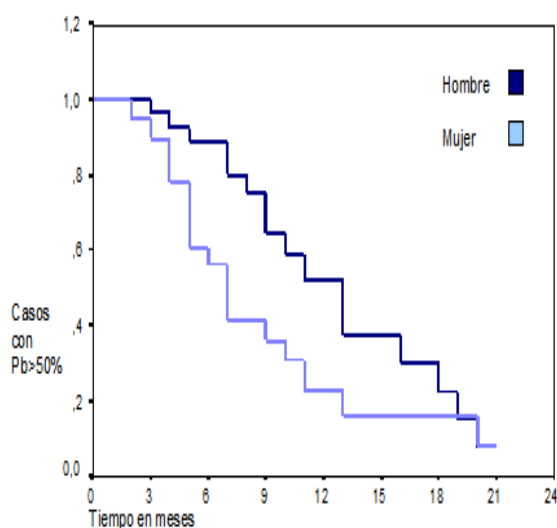
Tabla 4. Disminución de la eritropoyetina con la plumbemia.



Eliminación del Pb: La plumbemia disminuye de forma continua a lo largo del seguimiento, sin fase de “plateau” en ningún momento. Es decir, el Pb se va eliminando continuamente tanto como dura el seguimiento, sin ninguna intervención terapéutica que el apartarse de la fuente de contaminación. Tal dato es sumamente tranquilizador desde el punto de vista asistencial (Tabla 5).

El aclaramiento de la plumbemia inicial hasta un 50% de la misma se consigue con una mediana de 8 meses. Es más rápido en las mujeres que en los hombres (mediana: 6,4 vs 12,1 meses, $p = 0,003$)

El aclaramiento de la plumbemia inicial hasta el nivel legal permitido o “inocuo” de menos de 20 ug/dL se consigue con una mediana de 4 meses (Tabla 6), siendo más rápido en las mujeres que en los hombres (mediana: 2,8 vs 4,9 meses, $p = 0,004$).

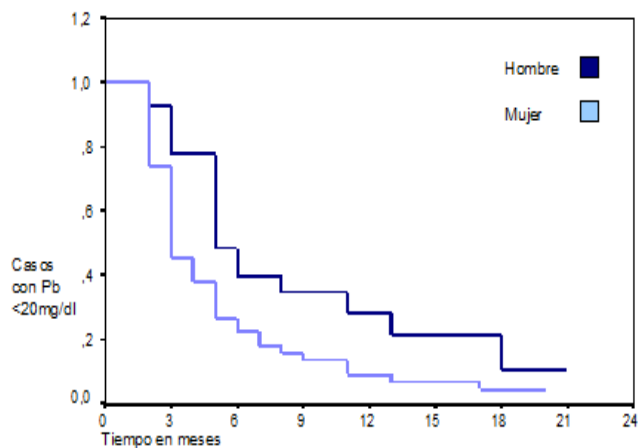


Mediana: 8 meses.

Hombre: 12,1.

Mujer: 6,4.

$p = 0,003$.



Mediana: 4 meses.

Hombre: 4,9.

Mujer: 2,8.

$p = 0,004$.

CONCLUSIONES

El paso de aguas ácidas y blandas a través de tuberías de plomo fue causa de saturnismo en, al menos 102 personas.

- El plomo ocasionó en nuestros pacientes anemia, síntomas neurológicos, vasculares y renales.
- La plumbemia se aclaró espontáneamente con una mediana de 8 meses, apartándose de la fuente de contaminación. Esta eliminación más rápida en la mujer.

BIBLIOGRAFIA.

- Bottomley. **Anemia of Lead Poisoning**. En: Wintrobe's Clinical Hematology, 10ª Ed. Pp. 1022-1044 William Wilkins, 2000.
- Comisión de Salud Pública y Consejo Interterritorial de S.N. de Salud. **Plomo**. Protocolos de Vigilancia Sanitaria Específica. Ed. Ministerio de Sanidad y Consumo, Secretaría General Técnica. 2000.
- Gestal Otero, Aguiar González-Redondo, Romaní Lestón. **Epidemiología de la intoxicación por plomo**. Mapfre Medicina, 1991;2: 239-249.
- Howard Hu. **Heavy Metal Poisoning**. En: Harrison's Principles of Internal Medicine, 14ª Ed. Pag. 2565-2566 Mc Graw Hill 2000.

ANALISIS DE CONTAMINANTES METALICOS EN ALIMENTOS ENLATADOS.

Minerva Juárez Juárez, Alejandro Cruz, Pedro Miranda Reyes, Evelyn Tinajero Ruíz*

Depto. de Química, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología,

**Alumna P.I.F.I., I.P.N. Av. Acueducto S/N, Col. Barrio La Laguna, Ticomán. Delegación Gustavo A. Madero, 07340 México D. F. Tel. (55)729600 ext. 56323 y 56324. <mijuju@yahoo.com.mx>.*

Abstract:

The goal in this work is to analyze metals in food can as possible contaminants. atomic absorption spectroscopy by flame and Graphite furnace techniques were applied. Quantitative and qualitative analysis of Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, and Sn for green peas in can were realized. The results related with Cu, Fe and Pb were compared with the established limits of the CODEX ALIMENTARIUS. For Cr and Ni, there is no regulation.

Metal	Permissible value (mg/kg)	Found value (mg/kg)
Cr	-----	0.47
Cu	4.0	0.4 - 2.3
Fe	20.0	7.35
Ni	-----	0.61
Pb	1.0	0.013
Sn	250	ND*

ND No detected.

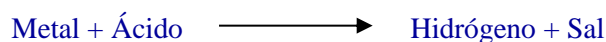
On the other hand, it was found that the metal concentrations were major if the pH values were high.

Key Words: *Green peas, atomic absorption spectroscopy, metals, contaminant.*

Introducción

Los alimentos sometidos a tratamiento térmico deben ser protegidos mediante un recipiente adecuado cuya finalidad principal es la de impedir la entrada de microorganismos y de oxígeno. Los recipientes más utilizados son de hojalata, aluminio y de vidrio.¹

Debido a que puede existir cierta reacción de los metales que constituyen la lata con el alimento contenido en ésta, dicha reacción se da principalmente con los ácidos presentes en los alimentos (frutas y verduras), a esta reacción se le denomina corrosión y puede expresarse de la siguiente manera.²



En las latas de conserva el estaño es el metal básico que constituye la capa exterior, y su superficie se recubre con una delgada capa de óxidos, con objeto de disminuir su reactividad con los ácidos. No obstante, esta capa no resiste los medios muy ácidos de ahí la necesidad de utilizar una capa de protección suplementaria, por ejemplo, con barnices a base de epóxidos. Las características que un recubrimiento debe cumplir son las siguientes:³

- No tóxicas
- No deben afectar el olor ni el sabor
- Deben ser barrera efectiva entre el envase y el contenido
- Fácil de aplicar
- Resistentes, no desprenderse en la esterilización ni en el almacenamiento
- Presentar resistencia mecánica, para no romperse mientras se fabrica el envase

Entre las lacas más utilizadas encontramos las siguientes: oleorresinas, fenólicas, epóxicas y vinílicas, en el caso del chícharo y atún enlatado, las lacas utilizadas son de tipo fenólicas. Para el embalaje de las muestras analizadas: chícharo enlatado se utiliza la hojalata, utilizada gracias a su gran resistencia al impacto y al fuego, el espesor de este material es de 0.15 a 0.38 mm y su ancho va desde 600 a 980 mm, formada por cinco capas: el acero base, la aleación de acero, hierro, el estaño libre (0.275

g/m²), la zona de pasivación y por último una película de aceite orgánico. Las características de la hojalata varían de acuerdo con el tipo de acero utilizado los cuales son mostrados en la Tabla 1.

El tipo de acero utilizado para alimentos enlatados es de tipo MR el cual contiene Cr, Ni y Cu en su composición mismos que fueron analizados en el proyecto en cuestión, además de que existen otro tipo de embalaje en el cual se utiliza Pb como soldadura, sin embargo, sabemos que las latas de hoy en día no deben estar soldadas con Pb, sino que deben ser soldadas con soldadura eléctrica.

El Tabla 2 muestra la concentración de iones metálicos Pb, Sn y Fe, provenientes de la pared de las latas de chícharos enlatados.

Tabla 1. Composición de metales de los aceros utilizados en la elaboración de la hojalata.

Elemento	Tipo MR (% máx.)
Cu	0.20
Ni	0.15
Cr	0.10

Tabla 2. Contenido de metales en latas de chícharo enlatado.

Alimento	Reparto en peso (g) *	Lata	Pb (mg/kg)	Sn (mg/kg)	Fe (mg/kg)
Chícharo enlatado	L 67	Hojalata recubierta con laca	0.04	10	10
	M 156		0.55	20	12

* L = Líquido drenado. M = Masa drenada.

En relación con la toxicidad de los metales a analizar podemos decir que algunos metales no representan ningún peligro a la salud, tal es el caso del cobre que se encuentra en alimentos ricos en minerales como son verduras, legumbres, cereales, nueces, chocolates, frutas, es recomendable ingerir de 0.5 a 1 mg diario. El aporte de hierro no plantea problemas en la salud puesto que un buen número de alimentos son ricos en este elemento, como las carnes rojas, los huevos y las legumbres y aunque no sea tóxico, puede ocasionar problemas organolépticos en los alimentos enlatados a partir de una concentración de 20 mg/kg⁴.

En el caso de alimentos en los que se presume la presencia de plomo podemos decir que existe peligro de acumulación de plomo en el organismo si se consume por un periodo de tiempo prolongado, sobre todo en los huesos ocupando el lugar del calcio; los síntomas de envenenamiento por plomo son anemia, debilidad, estreñimiento y parálisis de muñecas y tobillos, puede ocasionar cambios bioquímicos en la sangre cuando el nivel de este es elevado y origina disminución de la inteligencia. El límite de Plomo en sangre con que no se ve afectada la salud es para adultos de 0.35 mg/L y de 30 mg/L para niños y mujeres embarazadas⁵.

Por otro lado, para la determinación de dichos metales en alimentos enlatados se pueden utilizar métodos de absorción atómica, de plasma de acoplamiento inductivo o colorimétricos, estos últimos no son de gran precisión y sensibilidad, por lo que el método seleccionado para el análisis fue la Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA) el cual es capaz de detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos de la tabla periódica. Sus campos de aplicación son, por tanto, muy diversos empleándose en el análisis de aguas y suelos, bioquímica, toxicología, medicina, industria farmacéutica, industria alimenticia e industria petroquímica entre otras.

Materiales y Métodos

El muestreo se realizó en dos centros de autoservicio (Comercial Mexicana y Gigante) de distintas localidades (Ecatepec, Cuautitlán Izcalli, Gustavo A. Madero y Tlalnepantla) ubicadas en el área

metropolitana de la ciudad de México; se toma como base 8 lotes de 10 muestras de chícharo enlatado cada una haciendo un total de 80 piezas de chícharo enlatado en total a analizar. Se realiza un duplicado de cada muestra de chícharo enlatado y preparando además un blanco de reactivos para cada lote analizado.

A continuación, se describe la metodología empleada en el tratamiento de las muestras.

1. Se pesan 40 g de muestra (20 g de chícharo y 20 g de solución drenada) en un matraz balón de 250 mL
2. Se agregan HCl/HNO₃ concentrado en una proporción 1:1
3. Se pone a reflujó hasta eliminación de materia orgánica (líquido amarillo o transparente)
4. Si el volumen obtenido es mayor a 50 mL se evapora hasta un volumen menor a 50 mL
5. Si existe precipitado filtrar
6. La solución obtenida se afora a 50 mL con agua bidestilada
7. Se guarda la solución en un recipiente de plástico, para su posterior análisis por espectroscopia de absorción atómica.

Por otro lado se preparan los estándares de los metales a analizar (Cr, Cu, Fe, Ni, Pb y Sn) a una concentración de 1000 ppm, empleando para ello las sales solubles de dichos metales, una vez que se tienen los estándares a 1000 ppm se realizan alrededor de 5 diluciones de cada estándar del metal a cuantificar y se realiza la lectura de absorbancia en el espectrofotómetro de absorción atómica, empleando para Cu, Ni, Cr y Hierro la técnica de absorción atómica por flama y para plomo y estaño la técnica de Horno de grafito

Se empleó para la determinación de Cu, Pb, Sn, Ni, Cr y Fe⁶ en chícharo enlatado el espectrofotómetro de Absorción Atómica Modelo 932A, Marca GBC⁷; empleando la técnica de flama aire-acetileno y horno de grafito Modelo GF 3000 de GBC y el programa de cómputo GBC AVANTA VER. 3.1.

Resultados y Discusión

Para la elección del producto enlatado a analizar se realizó una encuesta basada en las ventas de los centros comerciales de dichos productos en un periodo de tres años (2000-2003), dicha encuesta determinó que los productos enlatados más vendidos son legumbres y pescados. Una vez establecido cual era el producto enlatado más vendido, se prosiguió a elegir el tipo de legumbre a analizar, los resultados se muestran en la Tabla 3 y figura 1, donde se determinó que el tipo de legumbre más vendida corresponde a chícharos enteros.

Otro aspecto importante es la elección de la marca de chícharos enlatados a analizar, se realizó una encuesta de manera similar a los centros comerciales, los resultados de dicha encuesta se observan en la Tabla 4 y figura 3.

Tabla 3. Porcentajes anuales de ventas de Vegetales enlatados.

Vegetales	%
Ensalada de legumbres	19.1
Granos de elote	12.5
Chícharos	33.1
Garbanzo	1.5
Chícharo con zanahoria	29.4
Champiñón	4.4

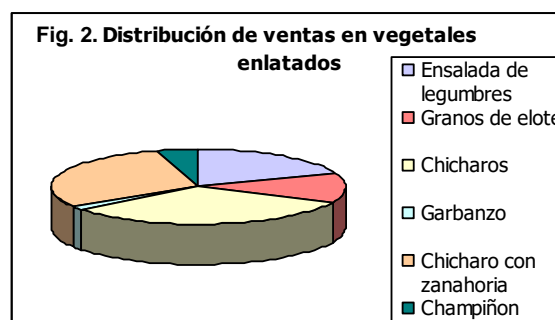


Tabla 4. Porcentajes anuales de ventas por marca de chicharo enlatado.

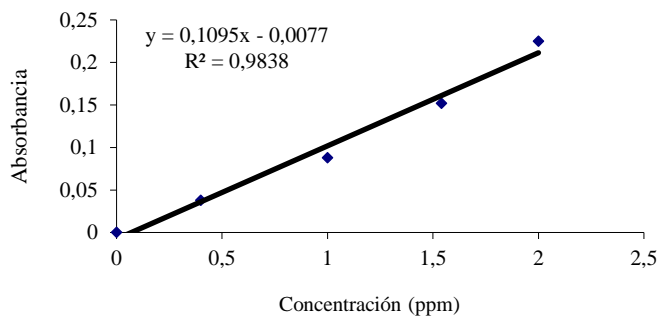
Marca	%
Del Monte	45
Del Fuerte	30
Herdez	15
Otros	10



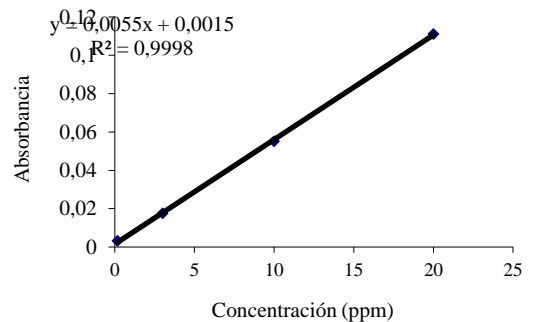
A continuación, se muestran los resultados obtenidos en la determinación de los metales Cr, Cu, Fe, Ni por EAA de llama, así como, los resultados del análisis de Pb y Sn por EAA por horno de grafito, cabe mencionar que no se tienen resultados para Sn, debido a que las muestras analizadas contienen una cantidad no detectable de este metal.

A continuación, se muestran algunas curvas tipo obtenidas para cada metal analizado.

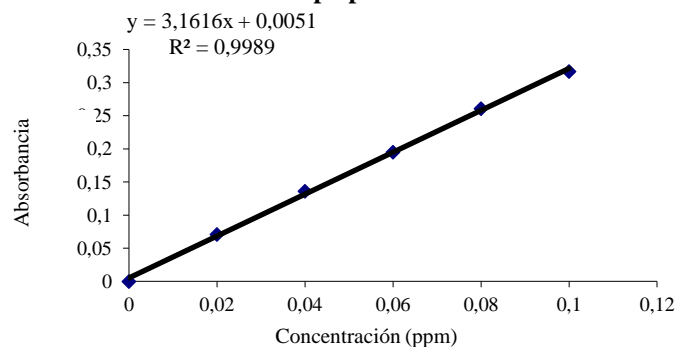
Gráfica 1 Curva Tipo para análisis de Cr



Gráfica 2 Curva Tipo para análisis de Fe



Gráfica 3 Curva tipo para análisis de Pb



Por otro lado, se determina la sensibilidad del equipo, la cual se obtiene con la pendiente de la ecuación de la curva de calibración para cada metal analizado, dichos resultados se muestran en el Tabla 5, se observa que los valores cambian dependiendo del metal analizado. Así mismo se establecen los límites de detección y cuantificación⁸ para cada metal, ya que son de gran importancia en la realización de un análisis cuantitativo (Tabla 6); ya que estos parámetros indican si las lecturas de absorbancia y concentración obtenidas son confiables.

Una vez establecidos los límites de detección y cuantificación se lleva a cabo un análisis estadístico⁹ de los resultados obtenidos en la determinación de Cr, Cu, Fe, Ni, Pb y Sn, de donde se obtienen las medias y desviaciones estándar.

Se comparan las concentraciones de los metales Cu y Fe para chícharo enlatado contra los límites permisibles los cuales son 0.431 mg/kg para Cu y de 1.0 mg/kg para plomo, para el caso de cobre contenido en chícharo enlatado se encontró una concentración de 0.634 mg/kg y de 5.26 mg/kg para hierro; las concentraciones obtenidas se muestran en la tabla No. 7, algunas de las lecturas de concentración para Cr, Ni y Pb caen fuera del límite de detección o de cuantificación lo que indica que existen muy bajas concentraciones de estos metales en las muestras y que no es posible reportar los valores de concentración obtenidos.

Tabla 5. Sensibilidad del equipo a los metales determinados en mg/kg.

Metal	Chícharo
Cr	0.1095
Cu	0.1377
Fe	0.0055
Ni	0.0737
Pb	3.1616

Tabla 6. Límites de detección del equipo para los metales a analizar en chícharo enlatado.

Metal	Límite de detección (mg/kg)	Límite de cuantificación(mg/kg)
Cr	0.109	0.520
Cu	0.014	0.130
Fe	1.636	4.545
Ni	0.081	0.284
Pb	0.010	0.030

Tabla No. 7 Concentraciones obtenidas de los metales analizados en las muestras de chícharo enlatado.

Metal	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb
Concentración (mg/kg)	0.157	.0634	5.26	0.34	.064	0.28	0.21	3.98	0.37	.041

A pesar de lo anteriormente mencionado, las bajas concentraciones de los metales que se encuentran por debajo del límite de detección o cuantificación no quieren decir que no exista la presencia de dichos contaminantes en la muestra, ya que debido a las características propias del equipo y de las lámparas de cátodo hueco no es posible disminuir el límite de cuantificación y detección; es decir, habría mucha incertidumbre en los resultados de concentración que se reportasen.

Cabe mencionar que los metales son acumulables en el organismo y que, a largo plazo, pueden causar trastornos a la salud.

Agradecimientos

A la Comisión de Fomento de Actividades Académicas (COFAA) por el apoyo económico brindado, a la Coordinación General de Posgrado e Investigación (CGPI) por el apoyo brindado en la realización del proyecto

de investigación y la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología (UPIBI) por el apoyo brindado para la presentación de los resultados obtenidos.

Referencias bibliográficas

1. Arhtey, D. 1991. Procesado de hortalizas. Editorial Acribia, Zaragoza, España, pp: 83-92.
2. Bureau, J. y Multon J.L. 1995. Embalaje de los alimentos de gran consumo. Editorial Acribia, Zaragoza, España, pp: 62-66, 87-88, 95-97.
3. Secretaría de salud. 1998. Aplicación del análisis de riesgos, identificación y control de puntos críticos en la elaboración de conservas enlatadas no acidificadas, pp: 76- 77.
4. Goodmas y Gilman. 1980. Las bases farmacológicas de la terapéutica. Editorial Mc Graw Hill. Zaragoza España, pp: 54-61.
5. Goldstein, A. 1978. Farmacología. Editorial Limusa. México, pp: 391-392.
6. NOM-117-SSA1-1994. Bienes y Servicios. Método de prueba para la determinación de cadmio, arsénico, plomo, estaño, cobre, hierro, zinc y mercurio en agua purificada, alimentos y agua potable por Espectrofotometría de Absorción Atómica.
7. Athanasopoulos, N. 1985. Flame methods manual for atomic absorption, *GBC Scientific Equipment* PTY LTD, Australia, pp: 2.1-2.4, 9.2-9.18.
8. Chapple, G. 1991. System 2000-3000 Graphite Furnace Methods Manual. *GBC Scientific, USA*, pp: 5-28.
9. Miller, J. 1993. Estadística para química analítica. Editorial Addison-Wesley iberoamericana, Estados Unidos, pp: 21-33.

NÍVEIS DE BENZENO E TOLUENO NO FUMO INALÁVEL DE CIGARROS

Susana S. Martins^{1,2}, M. Teresa S. D. Vasconcelos^{1,2*}

¹CIIMAR, Rua dos Bragas, 289, 4050-123 Porto (Portugal)

²Departamento de Química, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre, 687, 4169-007, Porto, Portugal * Tel.: +351 226082870, Fax: +351 226082959, E-mail: mtvascon@fc.up.pt

Levels of benzene and toluene in mainstream of cigarette smoke

Abstract

There is a continuous interest, by health professionals and individuals, in the knowledge of the tobacco composition. The tobacco smoke is possibly one of the most important indoor air pollutants in homes and offices, restaurants, etc. During the cigarette combustion thousands of substances are produced and carried out into the active smokers' lung. The passive smokers are exposed to mainstream, that which is directly exhaled from the smokers, and side-stream smoke (smoke emitted from the smouldering tobacco between puffs). Among the 4800 constituents of tobacco smoke, researchers have identified alkanes, alkenes, alicyclic and aromatic hydrocarbons including polycyclic (PAHs). In our days it is known the bad effects of tobacco smoke for human health. Indeed, active and passive smokers, potential smokers and population in general should have all the information about tobacco to be able to take the right decision. In the ambit of a project which aims the characterization of cigarette smoke, in this communication benzene and toluene concentrations in mainstream smoke of commercial cigarettes are presented. Benzene and toluene are two volatile organic compounds (VOCs) very dangerous for the human health. Cigarettes from some marks, but on sale in Portugal, Italy and Greece were studied. Mainstream was produced using a smoking machine, which fulfils the ISO norms nr. 3308 and 4387. Smoke was collected in Tedlar® bags. After dilution with nitrogen, and stabilization for 45 minutes at constant temperature, samples were obtained by solid-phase-microextraction (SPME) and analysed by gas chromatography with mass spectrometer detection (GC-MSD). The quantification was made by using the standard addition standard.

The concentration of the VOCs in the mainstream smoke were between 0,18 and 0,23 mg/dm³ for benzene and between 0,10 and 0,14 mg/dm³ for toluene. The mass of the VOCs found per cigarette were between 0,04 and 0,05 mg/cigarette for benzene and 0,02 to 0,03 mg/cigarette for toluene. Significant differences (95% confidence levels) were not found among the cigarettes from the three mentioned countries. In Greek and Italian cigarettes, the benzene concentrations were higher than those of toluene, whereas in the Portuguese cigarettes statistically significant differences were not found.

Keywords: Mainstream, cigarette, benzene, toluene.

Introdução

Nos profissionais da saúde e na comunidade em geral tem crescido o interesse pelo conhecimento da composição do fumo de tabaco. Na realidade o fumo de cigarro é possivelmente um dos principais poluentes dos numerosos ambientes interiores, espaços de lazer, restaurantes, etc. ^[1] Durante a combustão do cigarro são produzidas milhares de substâncias que são transportadas até aos pulmões dos fumadores activos. Os fumadores passivos estão expostos a uma combinação do fumo proveniente da extremidade acesa dos cigarros com o fumo exalado por fumadores activos. Entre os 4800 constituintes do fumo do tabaco já identificados encontram-se numerosos alcanos, alcenos, hidrocarbonetos alicíclicos e aromáticos, incluindo policíclicos (PAH's). ^[2]

O fumo do cigarro é constituído por duas fases: uma particulada, constituída por componentes de massa molecular relativamente elevada e pressão de vapor relativamente baixa e agregados de moléculas, e uma fase de vapor. A nicotina, os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e as nitrosaminas específicas do tabaco (TSNA) são exemplos de constituintes associados principalmente à fase particulada. Hidrocarbonetos com massa molecular mais pequena tais como o benzeno, 1,3-butadieno e tolueno são primariamente constituintes da fase de vapor. Alguns compostos de massa molecular pequena, como o cianeto de hidrogénio^[3], o amoníaco^[4] e o formaldeído foram encontrados na fase particulada do fumo tendo sido, no entanto, mais tarde encontrados também na fase de vapor. ^[5]

Dada a reconhecida perigosidade do fumo do tabaco para a saúde, os fumadores activos e passivos, potenciais fumadores e população em geral deverão dispor da máxima informação possível

associada ao consumo do tabaco, de modo a poderem tomar decisões relacionadas com o acto de fumar. Justifica-se assim o crescente interesse nesta área.

No âmbito dum projecto cujo objectivo é a caracterização de fumo de cigarro, apresenta-se nesta comunicação concentrações de benzeno e tolueno do fumo inalável de cigarros de uma mesma marca mas comercializados em Portugal, Grécia e Itália. Tratam-se de dois compostos orgânicos voláteis (COVs) muito perigosos para a saúde.

Experimental

As amostras da fase de vapor do fumo inalável foram recolhidas à saída de uma máquina de fumar, da marca *Borgwaldt*, modelo *RM1/Plus*, cujas especificações satisfazem as normas ISO 3308 e ISO 4387, para sacos Tedlar® de 5 L de capacidade. Os sacos são construídos em filme de PVF (fluoreto de polivinilo) transparente e adequados para armazenar compostos na forma gasosa. Possuem uma válvula e um septo que permitem admitir ou remover gás do saco. Cada cigarro foi fumado nas seguintes condições: 35 mL de volume de aspiração de ar, 2 s de duração da aspiração; 58 s de pausa entre aspirações; 30 mm de comprimento de cigarro não fumado; 200±30 mm/s de velocidade de fluxo de ar junto ao cigarro.

Após diluição adequada do fumo com diazoto e um período de estabilização de 45 minutos a temperatura constante, procedeu-se à recolha das amostras para análise, por microextração para fase sólida (SPME), usando um sistema da marca Supelco, provido de uma fibra de polidimetilsiloxano (PDMS) da mesma marca, modelo 23, com 100 µm de espessura de filme.

Todo o material utilizado foi previamente descontaminado.

As amostras foram analisadas num cromatógrafo gasoso, da Varian, modelo 3900, acoplado a um detector de espectrometria de massa, da Varian, modelo 2100 T. O cromatógrafo estava equipado com uma coluna capilar de separação Varian, referência CP-SIL 8 CB low bleed/MS. Para quantificação usou-se o método de adição de padrão.

Resultados e Discussão

Os resultados finais obtidos constam na Tabela 1.

Tabela 1. Concentrações de benzeno e tolueno observadas no fumo de cigarros de uma mesma marca, comercializados em três países diferentes. Apresentam-se também os valores do desvio padrão (DP), do desvio padrão relativo (DPR) e dos intervalos de confiança (int. conf.)^[6].

	Benzeno		Tolueno	
	mg/L	mg/cigarro	mg/L	mg/cigarro
PORTUGAL				
<i>Média ± int.conf.</i>	0,18 ± 0,10	0,04 ± 0,02	0,10 ± 0,10	0,021 ± 0,020
DP	0,04	0,01	0,04	0,008
DPR (%)	25	25	39	39
GRÉCIA				
<i>Média ± int.conf.*</i>	0,19 ± 0,02	0,043 ± 0,012	0,12 ± 0,02	0,028 ± 0,012
DP	0,01	0,005	0,01	0,005
DPR (%)	7	11	12	19
ITÁLIA				
<i>Média ± int.conf.*</i>	0,23 ± 0,02	0,051 ± 0,012	0,14 ± 0,05	0,031 ± 0,020
DP	0,01	0,005	0,02	0,008
DPR (%)	5	10	18	27

A tabela mostra que a concentração de benzeno presente no fumo inalável variou entre 0,18 e 0,23 mg/dm³ e a de tolueno entre 0,10 e 0,14 mg/dm³, não tendo variado significativamente com a origem do cigarro.

Nos cigarros comercializados na Grécia e em Itália, os níveis médios de benzeno no fumo dos cigarros foram significativamente superiores aos do tolueno, enquanto que nos cigarros à venda em Portugal as diferenças não foram estatisticamente significativas (nível de significância de 95%).

Uma comparação dos resultados obtidos neste estudo com outros obtidos por Counts *et al.*^[7] para cigarros da mesma marca (Tabela 2), mostra que os níveis dos COVs estudados foram da mesma ordem de grandeza nos cigarros comercializados nos diversos países, sendo no entanto as concentrações de benzeno ligeiramente inferiores nos cigarros de Taiwan e os níveis de tolueno ligeiramente inferiores nos cigarros portugueses e gregos.

Num outro estudo realizado por Darrall *et al.*^[8] referente a 26 marcas de cigarros comercializados no mercado do Reino Unido, os níveis de benzeno variaram entre 0,0032 mg/cigarro e 0,0617 mg/cigarro enquanto os de tolueno variaram entre 0,0054 mg/cigarro e 0,0818 mg/cigarro. Os valores encontrados no presente estudos enquadram-se também nestes intervalos.

Tabela 2. Concentrações de benzeno e tolueno e respectivos desvios padrão, expressos em mg/cigarro, no fumo de cigarros de uma mesma marca mas comercializada em diferentes países.

<i>Origem do cigarro</i>	<i>Benzeno</i>	<i>Tolueno</i>	<i>Referência</i>
Noruega	0,0436 ± 0,0015	0,0676 ± 0,0029	[7]
Taiwan	0,0266 ± 0,0018	0,0372 ± 0,0032	[7]
Malásia	0,0441 ± 0,0045	0,0668 ± 0,0079	[7]
Japão	0,0423 ± 0,0024	0,0631 ± 0,0043	[7]
<i>Cigarro de referência 1R4F</i>	<i>0,0373 ± 0,0031</i>	<i>0,0612 ± 0,0054</i>	[7]
Portugal	0,04 ± 0,01	0,021 ± 0,008	Este trabalho
Grécia	0,043 ± 0,005	0,028 ± 0,005	Este trabalho
Itália	0,051 ± 0,005	0,031 ± 0,008	Este trabalho

Conclusões

Os níveis médios de benzeno e tolueno observados neste estudo em cigarros de uma mesma marca mas comercializados em Portugal, Grécia e Itália foram da mesma ordem de grandeza e estatisticamente idênticos na maioria dos casos.

As concentrações médias de benzeno variaram entre 0,04 e 0,051 mg/cigarro e as de tolueno entre 0,021 e 0,031 mg/cigarro. Estes níveis são ainda da mesma ordem de grandeza dos observados noutros estudos^[7,8] de caracterização de fumo inalável de cigarros da mesma marca comercializados em diversos países de diferentes continentes.

Os níveis de benzeno e de tolueno emitido no fumo inalável também não variam muito de marca para marca, sendo da ordem das dezenas de µg/cigarro.

Referências

- (1) Jones A. P., 1999, *Indoor air quality and health*, Atmospheric Environment, 33, 4535
- (2) Baker, R.; Proctor C.; 2001, *Where There's smoke*, Chemistry in Britain, Janeiro, 38
- (3) Collins, P.F., Sarji, N.M., Williams, J.F., 1970, *An automated method for determination of hydrogen cyanide in cigarette smoke*, Tobacco Science, 14, 12
- (4) Sloan, C.H., Morie, G.P., 1974, *Determination of ammonia in tobacco and tobacco smoke with an ammonia electrode*, Analytical Chemistry Acta, 69, 243
- (5) Counts M. E., Morton M. J., Laffoon, S. W., Cox, R. H., Lipowicz, P. J., 2005, *Smoke composition and predicting relationships for international commercial cigarettes smoked with three machine-smoking conditions*, Regulatory Toxicology and Pharmacology, 41, 185

- (6) Miller J. C., Miller J.N., 1993, *Statistics for Analytical Chemistry*, 3^a ed.
- (7) Counts M.E., Hsu F.S., Laffoon, S.W., Dwyer R.W, Cox R.H., 2004, *Mainstream smoke constituent yields and predicting relationships from a worldwide market sample of cigarette brands: ISO smoking conditions*, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 39, 111
- (8) Darrall, K. G., Figgins, J. A., Brown, R. D., Phillips, G. F., 1998, *Determination of Benzene and Associated Volatile Compounds in Mainstream Cigarette Smoke*, *Analyst*, 123, 1095

ESTUDIO DEL RUIDO URBANO EN ZAFRA (BADAJOZ, ESPAÑA)

Juan Miguel Barrigón Morillas, Ana Talaminos Barroso, Valentín Gómez Escobar, Juan Antonio Méndez Sierra, José Manuel Vaquero Martínez y Rosendo Vélchez Gómez

Departamento de Física, Universidad de Extremadura, Escuela Politécnica, Avda. de la Universidad s/n, Cáceres 10071, Spain.

Study of the urban noise in Zafra (Badajoz, Spain)

Abstract.

Our research group has carried out a study of the acoustics contamination levels in the city of Zafra (Extremadura). We present in this paper some preliminary results about the noise levels in the streets of the city and the noise impact on the population.

Keywords: Acoustic contamination, noise levels, noise impact.

Palabras clave: contaminación acústica, niveles de ruido, impacto del ruido.

1.- Introducción

El ruido ambiental es actualmente un problema muy serio para la población. Algunos autores han definido el ruido como el *sonido no deseado*, y ello, entre otras cosas, porque la separación entre ruido y sonido es meramente circunstancial y subjetiva. Lo que a algunos puede parecer un sonido agradable, para otros puede tratarse de un ruido realmente molesto, en función de las circunstancias personales y socioculturales de cada uno. Nuestra actividad diaria se ve rodeada continuamente de diferentes ruidos, y cuesta trabajo pensar en un momento en que éste no se encuentre presente, hasta el punto de que su ausencia absoluta puede resultarnos extraña o incluso incómoda.

La causa fundamental de la contaminación acústica es la actividad desarrollada por el hombre. Según un informe de la OCDE (1986), a partir de los años setenta se produjo un impulso muy importante en los medios de transporte y en la utilización de estos. Esto condujo a un aumento considerable de los niveles de ruido ambientales y el tráfico rodado se convirtió, desde entonces, en el factor de degradación acústica más importante en las ciudades, siendo, por tanto, la principal fuente sonora. En España tenemos un vehículo por cada tres habitantes, trece veces más que hace tan sólo 35 años.

En la realización de un estudio sobre el impacto que tiene la contaminación acústica sobre la población en general entran en juego varias consideraciones:

Por un lado, lo que podemos llamar con el nombre de **“valoración objetiva”**: en esta fase de trabajo se pretenden realizar una serie de medidas de los niveles sonoros registrados en la ciudad en cuestión. De esta forma obtendremos una visión objetiva de la contaminación acústica existente en la ciudad, en lo que se refiere a los niveles sonoros existentes en ella, además de la posibilidad de comparar los resultados obtenidos con los que son considerados como “permisibles” por las distintas normativas nacionales e internacionales.

Por otro lado, y no por ello menos importante, una segunda fase del trabajo consiste en realizar una **“valoración subjetiva”** de la situación de la contaminación acústica en la ciudad: en esta fase del trabajo lo que se pretende es realizar un elaborado estudio social sobre la problemática de la contaminación acústica. Se pretende conocer la opinión de los habitantes de la ciudad en cuestiones como, el grado de molestia que el ruido tiene sobre el desarrollo normal de sus actividades vitales, así como intentar llegar a una relación entre ruido y molestia.

Dentro de un programa más amplio para conocer la situación acústica en los principales núcleos de población de Extremadura, presentamos en este trabajo algunos de los resultados obtenidos para la ciudad de Zafra (Badajoz). No sólo se han realizado medidas directas de ruido en diferentes calles de Zafra sino que también se han llevado a cabo encuestas sobre la población para conocer el impacto del ruido en las personas y su grado de concienciación con este problema.

2.- Metodología

2.1.- La ciudad

Zafra es un municipio español de la provincia de Badajoz, en Extremadura. Está situado a unos 75 km al sureste de Badajoz y tiene un término municipal de 62,3 km². La población es de 15.455 habitantes. Su actividad económica se centra en la industria metalúrgica y de la alimentación y en servicios, pero sigue siendo importante su ganadería lanar, porcina, avícola y la agricultura de leguminosas. Fundada posiblemente por los celtas hacia el siglo VII a.C., fue repoblada por los romanos y conquistada a los árabes, posteriormente, por Fernando III. Actualmente se denomina “Sevilla la Chica”, y ha sido declarada “conjunto histórico-artístico” por su riqueza arquitectónica.

2.2.- Técnicas y equipos

Cuando se desea llevar a cabo un estudio sobre la contaminación acústica existente en una determinada ciudad, lo primero de todo es buscar la metodología más apropiada que permita obtener el objetivo considerado más óptimo según el personal, tiempo y dinero disponible.

Nuestro grupo de trabajo ha comprobado que la estratificación del ruido urbano empleando un sistema de clasificación de las vías públicas permite realizar un estudio suficientemente representativo a bajo coste y con el empleo de una cantidad de tiempo no muy elevado (Barrigón et al., 2005). Teniendo en cuenta esto, se seleccionaron unos emplazamientos concretos donde realizar las medidas de niveles de ruido ambiental y que fueran estadísticamente representativos del conjunto de todas las calles de la ciudad de Zafra.

Para la realización de las medidas se utilizaron dos equipos. Uno de ellos se montaba en balcones cercanos a cada uno de los emplazamientos seleccionados. Siempre, y con el fin de reducir los efectos de reflexiones indeseadas y ruidos del interior que pudieran enmascarar los niveles urbanos, el micrófono se colocaba lo más alejado posible de la fachada de los edificios y con las ventanas de la vivienda cerradas. Este equipo constaba de un micrófono de condensador de Brüel y Kjaer 4189 y de un sonómetro tipo 1 (Brüel y Kjaer 2260).

El segundo equipo se utilizaba para medidas de comprobación en calle. Se colocaba en las aceras y debajo del balcón en el cual se encontraba el dispositivo anterior. De acuerdo con la normativa utilizada (ISO 1982, 1987a y 1987b) se instalaba a 1,20 m del suelo, y siempre que era posible, a 2 m de las fachadas de los edificios, de tal forma que el efecto de reflexión fuera el menor posible. Este equipo constaba de un micrófono UC-52 y un sonómetro tipo 2 (Rion NL-04).

El estudio comenzó el 14 de marzo de 2003 y terminó el 13 de junio de ese mismo año. El objetivo era realizar las medidas de forma continua y automática durante todo ese periodo en distintos sitios de la ciudad.

Se han considerado un total de 27 puntos de medida diferentes, distribuidos por toda la ciudad. En todos los emplazamientos se evaluó el impacto de ruido ambiental durante, al menos, dos días laborables, que son los días en los que existe una mayor actividad urbana y, por tanto, un mayor nivel de ruido. Esto provocó que, como la semana sólo consta de 5 días laborables, algunas medidas tuvieran que incluir algún día o los dos días del fin de semana, por lo que no todas las medidas tienen el mismo número de horas. El resultado final fue un cómputo de 74 días con un total de 1674 horas de medida. Para todo lo demás, siempre se procedió utilizando la misma fórmula: el equipo situado en el balcón se programaba entre las 00:00 de un día y las 22:00 horas del día siguiente, almacenándose una medida por cada minuto de los niveles sonoros percentiles más importantes (L_1 , L_5 , L_{10} , L_{50} , L_{90} , L_{95} y L_{99}), así como de los niveles $L_{AFmáx}$, $L_{AFmín}$, $L_{Apk(máx)}$ y, sobre todo el nivel sonoro continuo equivalente L_{Aeq} .

Con el equipo utilizado para medidas de comprobación de calles se realizó una medida por cada lugar elegido. Su duración era de 15 minutos, almacenándose los niveles percentiles L_5 , L_{10} , L_{50} , L_{90} , L_{95} , así como el $L_{AFmáx}$ y L_{Aeq} en cada minuto.

Además de los parámetros de medida señalados, se tuvo en cuenta, como información adicional, aquellos factores que pudieran condicionar los niveles de ruido existentes en cada emplazamiento, el número de habitantes por calle, la situación del emplazamiento (clasificación de calles), el uso predominante del suelo en esa zona (residencial, comercial, servicios), la anchura de la vía donde se colocaba el equipo, la altura media de los edificios y el volumen de tráfico rodado. De esta forma, podíamos evaluar de forma más precisa el impacto ambiental del ruido a lo largo de las 24 horas del día (durante varios días consecutivos), así como las diferencias existentes entre el periodo diurno y nocturno y entre los días laborables y festivos (siempre que la medida registrara dichos días).

3.- Resultados y discusión

3.1.- Valoración objetiva

En la tabla 1 mostramos todos los niveles medios logarítmicos de las distintas categorías, excepto de las calles peatonales.

Tabla 1: Niveles medios logarítmicos.

	Media (dBA)						
	L _{Aeq}	L(noche)	L(tarde)	L(día)	L(24H)	L(DTN)	L(DN)
Tipo 1	63,2±1,9	57,4±3,2	65,0±1,9	63,0±1,9	63,2±1,9	66,5±2,2	65,7±2,3
Tipo 2	64,8±1,6	57,9±2,6	66,0±1,7	65,0±1,9	64,4±1,8	67,1±2,3	66,3±2,1
Tipo 3	61,7±0,2	53,1±0,5	62,9±0,7	64,6±1,5	61,9±0,3	65,0±0,4	63,3±0,2
Tipo 4	59,8±0,5	53,0±0,8	61,6±0,6	61,4±1,3	60,1±0,4	63,2±0,1	62,1±0,3
Tipo 5	55,1±1,5	52,9±4,1	55,9±1,5	55,6±1,0	55,1±1,4	60,2±2,3	59,6±2,6

Dado que en los resultados presentados en la tabla 1 no se ha realizado ninguna normalización en la distancia a la fuente sonora, se comprueba que obtenemos en los índices resultantes de las calles tipo 1 valores inferiores a las del tipo 2. La razón que explicaría este hecho puede encontrarse en la circunstancia de que las calles de tipo 1 de Zafra son calles con un acerado amplio de forma que la distancia desde la fachada de la vivienda a la calzada es bastante superior que en las calles del resto de categorías.

Después de la categoría 1, las calles tipo 2 son las que mayor tráfico tienen. La mayoría son calles anchas (no tanto como el tipo 1), de dos carriles, que sirven para distribuir el tráfico por toda la ciudad o como recorrido alternativo a las vías tipo 1. En estas dos categorías, el nivel equivalente sólo está ligeramente por debajo del límite de 65 dB marcado por la Organización para la Cooperación y el Desarrollo

Económicos (OCDE) como límite superior aceptable para la exposición al ruido por parte de las personas, pero claramente superior a los 55 dB aconsejados por la Organización Mundial de la Salud (OMS).

Para las calles del grupo 3 podemos afirmar que el nivel equivalente L_{Aeq} se encuentra entre los 61-62 dBA. No obstante, para horario diurno, el valor registrado es sólo ligeramente inferior del máximo establecido por la OCDE (65 dBA).

Los niveles medidos en las calles de tipo 4 en horario diurno se encuentran prácticamente 3 dBA por debajo de los valores registrados por el grupo anterior. Por lo general estas vías tienen menor tráfico, lo que puede explicar la disminución de los niveles.

El grupo 5 es muy heterogéneo, ya que hemos incluido vías muy diversas, aunque todas ellas pueden incluirse dentro de la categoría de “calles de barrio”. Podemos estimar que, de las vías medidas, ninguna sobrepasa el L_{Aeq} (día) de 57 dBA y, por regla general, los valores son inferiores hasta alcanzarse los 51 dBA, en algunos casos.

Durante la noche, según la tabla 1, ninguna categoría registra valores inferiores a los 45 dBA, L_{Aeq} recomendado por la OMS.

En términos globales, podemos decir que, en horario diurno, los niveles registrados por las calles tipo 1, 2 y 3 pueden alcanzar, e incluso superar, el máximo establecido por la OCDE, mientras que, el resto de las categorías se encuentran por debajo de dicho valor. Durante la noche, y para todas las categorías, los niveles superan con creces a los límites recomendados. Por lo tanto, las noches en la ciudad son, por lo general, ruidosas pues se superan los 45 dBA recomendados por la OMS y, asimismo, establecidos por el Decreto de la Junta de Extremadura 19/1997 para las zonas residenciales en horario nocturno.

3.2.- Valoración subjetiva

En todo estudio social, la principal fuente de datos es la información proporcionada por las personas participantes en él. En nuestro caso, vamos a intentar obtener la opinión de un grupo de personas, habitantes de la ciudad de Zafra, sobre el impacto de la contaminación acústica en su ciudad. Se seleccionaron 100 habitantes de la ciudad de Zafra, cuyas viviendas se encuentran, principalmente,

en las calles en las que se han realizado las medidas objetivas, o en su defecto, en calles adyacentes o de la misma tipología.

El Laboratorio de Acústica de la Universidad de Extremadura ha desarrollado una amplia encuesta que intenta evaluar todos los aspectos de interés del ciudadano con respecto al ruido (Barrigón et al., 2001).

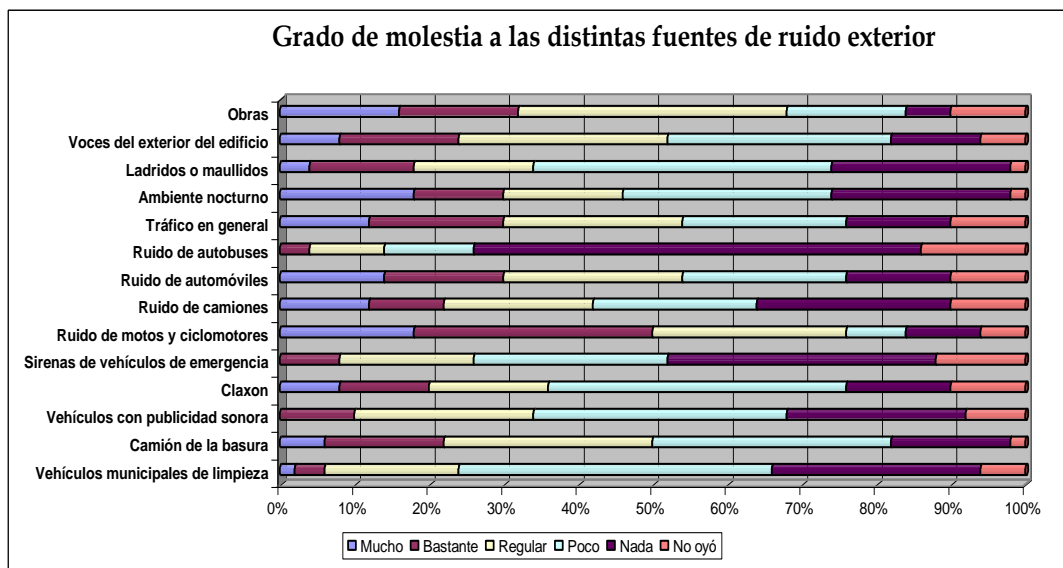
En una primera parte de la encuesta, se le pregunta a los encuestados sobre el grado de satisfacción con su vivienda y con su entorno. Más de la mitad de las personas encuestadas habitan en pisos, distribuyéndose el resto de las personas entre casas antiguas, chalés, adosados y dúplex (todos ellos en una pequeña proporción). En un principio, el tipo de vivienda puede llegar a influir en la percepción del ruido, ya que, por ejemplo, las casas antiguas normalmente tienen paredes más anchas que los pisos y adosados. Casi cuatro de cada diez personas están ligeramente o nada satisfechas con el aislamiento al ruido exterior que presentan sus viviendas y casi tres de cada diez personas están ligeramente o nada satisfechas con el aislamiento al ruido interior que presentan sus viviendas. No obstante, el porcentaje de personas que toma alguna serie de medidas contra el ruido en materia de aislamiento de sus viviendas no es muy numeroso. Un 71 % de las personas encuestadas declara que sus ventanas no tienen ningún tipo de aislamiento, frente a un 21 % que posee ventanas de doble cristal y solamente un 8 % con doble ventana en su vivienda.

En cuanto al entorno, casi cuatro de cada diez personas declaran sentirse ligeramente o nada satisfechas con el nivel de ruido en el entorno de su vivienda, tanto en el horario diurno como en el nocturno.

En la figura 1 podemos observar que la fuente de ruido exterior más molesta para los ciudadanos son las motocicletas o los ciclomotores, con un 50% de los encuestados que declaran sentirse mucho o bastante molestos con el ruido que ocasionan estos vehículos. A continuación, se sitúan como fuentes más molestas, las obras (32 %), el ambiente nocturno y el tráfico en general (30 %) y el ruido de los automóviles (también con un 30 %).

En cuanto a las fuentes de ruido existentes en el interior de la vivienda, casi dos de cada diez personas se encuentran bastante o muy molestas con el ruido ocasionado por las voces de los vecinos. No obstante, la molestia ocasionada por las fuentes interiores a las edificaciones sigue siendo despreciable con respecto a la molestia ocasionada por las fuentes exteriores a ella.

Figura 1.- Distribución, en tanto por ciento, del grado de molestia de los encuestados a distintas fuentes de ruido exterior a la vivienda.



4.- Conclusiones

Para finalizar, intentaremos resaltar brevemente aquellos aspectos que consideramos de mayor interés y que resumen el estudio del ruido urbano en Zafra.

- 1) Durante el día, las vías tipo 1 y tipo 2 superan o se encuentran en el límite recomendado por la OCDE, a partir del cual las molestias causadas por el ruido son considerables.
- 2) El nivel L(noche) obtenido para todas las categorías, supera, con creces, el valor recomendado por la OCDE y establecido por el Decreto 19/1997, de 4 de febrero, de ruidos y vibraciones de la Comunidad Autónoma Extremeña.
- 3) Estamos ante una ciudad en la que los puntos conflictivos de ruido están muy localizados y el resto de la misma mantiene unos valores bastante constantes, sobre todo para horario nocturno.
- 4) La mitad de la población se encuentra poco o nada satisfecha con el nivel de ruido diurno existente en el entorno donde habita y casi la mitad de la población declara sentirse poco o nada satisfecha con ese mismo nivel de ruido durante el horario nocturno.
- 5) La mitad de la población afirma sentirse bastante o muy molesta con el ruido provocado por las motocicletas y los ciclomotores. Tres de cada diez personas lo están con respecto al ruido ocasionado por el tráfico en general. Por último, tres de cada diez personas afirman sentirse bastante o muy molestas con el ruido producido por el ambiente nocturno.

Referencias

- Barrigón Morillas, J.M.; Gómez Escobar, V.; Méndez Sierra, J.A.; Vílchez Gómez, R.; Vaquero Martínez, J.M. and Trujillo Carmona, J. “A categorization method applied to the study of urban road traffic noise”, *J. Acoust. Soc. Am.*, 117(5), 2844–2852 (2005).
- Barrigón Morillas, Vílchez Gómez, R., J.M., Gómez Escobar, V., Méndez Sierra, J.A. Tejeiro Vidal C., Alejandro Bueno, L. y Vaquero Martínez, J.M. “Presentación de una encuesta para la realización de estudios sociales sobre el impacto del ruido urbano”, *Revista de Acústica*, 33, 27-33 (2001).
- Diario Oficial de Extremadura, Decreto 19/1997, de 4 de febrero, de ruidos y vibraciones (DOE nº 18, de 11/02/1997; corrección de errores DOE nº 36, de 25/03/1997).
- ISO 1996-1: 1982, ISO 1992-2: 1987 e ISO 1996-3. International Organization for Standardization, Ginebra, Suiza. (1987).
- OCDE. Organization for Economic Cooperation and Development (OECD). Report fighting noise. París: OECD Publ. (1986).

CONCENTRACIONES CRITICAS DE PM-10 EN LA ATMOSFERA URBANA DE SANTIAGO DE CHILE

Richard Toro A., Manuel A. Leiva G. y Raúl G.E. Morales

Centre of Environmental Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Chile, P.O. Box 653, Chile

Critical concentrations of pm-10 in the urban atmosphere of the Santiago city (Chile)

Abstract

The critical episodes of particulate matter constitute the main problem of atmospheric contamination for environmental control agencies. In recent years, the amount and intensity of particulate matter at the urban atmosphere of the Santiago city has persisted despite numerous prevention and decontamination programs. Air quality management, in terms of PM-10, requires strict monitoring of the air quality particulate matter index (IAQP). IAQP is based on a 24-hour moving average as defined by the standard for air quality set by USEPA. During critical episodes of PM-10, the real-time particle concentration profile experiences abrupt peaks that last about 8 to 12 hours. As a result, the 24-hour moving average is unable to detect these peaks until several hours after the critical episode has subsided. This work presents an evaluation of the applicability of the 24-hour moving average in the analysis of air quality during critical episodes of PM-10 in the atmosphere of the city of Santiago. The results indicate a critical time delay between the peak PM-10 concentrations calculated by the 24-hour moving average and the hourly average. Moreover, the 24-hour moving average consistently underestimates the hourly peak concentration value during critical episodes. Given the results, it is therefore impossible for the environmental management agencies to react effectively and promptly to mitigate particulate concentration during critical PM-10 atmospheric conditions. The study shows the necessity to incorporate a new air quality index into the current standard to obtain a more representative diagnostic of real-time PM-10 concentrations during critical episodes at Santiago city. As a final benefit, the use of this index will also help evaluate the acute effect that PM-10 particles have on public health.

Introducción

La ciudad de Santiago es el principal centro urbano del país, concentra el 40% de la población con más de seis millones de habitantes y el 48% de PIB (OCDE/CEPAL, 2005). Está localizada en el principal valle de la zona central (33,5° S, 70,6° W) con cotas que van desde los 400 a 900 m s.n.m. y con una superficie de aproximadamente 15.000 km². El valle está encerrado en el oriente por la cordillera de los Andes y en el poniente, norte y sur por una serie de cordones montañosos que alcanzan alturas que van desde los 500 a los 3500 m sobre el nivel medio del valle.

Las características climáticas de la cuenca de Santiago presentan, en ocasiones, condiciones desfavorables para la dispersión de contaminantes, dadas por la ocurrencia de una inversión térmica de subsidencia, condición que impide el ascenso del aire y, por tanto, la dispersión vertical de los contaminantes, haciendo que la altura de la capa de mezcla alcance hasta los 400 m, en los meses de otoño-invierno, y los 1000 m, en los meses de primavera verano; el origen de esta inversión se atribuye al anticiclón subtropical del Pacífico. Estos rasgos climáticos y geomorfológicos, junto al aumento de la población, la expansión urbana, la alta concentración de vehículos y actividades industriales, han hecho que Santiago presente altos niveles de contaminación por partículas suspendidas en el período otoño-invierno.

La contaminación por partículas en Santiago presenta una marcada estacionalidad, observándose niveles perjudiciales para la población entre los meses de abril y agosto. Estos niveles nocivos se manifiestan a través de lo que se conoce como episodios críticos de contaminación o situaciones de emergencia ambiental. Los episodios críticos se caracterizan por un aumento rápido de la concentración de MP-10 que luego pasan por un máximo y regresan a un nivel similar al inicial, este ciclo se extiende en ocasiones durante las primeras horas de la mañana y preferentemente durante horas de la noche, producto de la acumulación de contaminantes durante todo el día y la ocurrencia de una inversión térmica de baja altura.

La normativa chilena establece sus estándares de calidad de aire basándose principalmente en los propuestos por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA). El cuerpo de ley que contiene el estándar nacional para el material particulado respirable MP-10 es el Decreto Supremo N° 59 promulgado por el Ministerio Secretaría General de la Presidencia de la República, el cual establece un valor de $150 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ N}$ como concentración de 24 h, que corresponde a la media aritmética de los valores efectivamente medidos de concentración en cada estación, en 24 horas consecutivas (D.S. N° 59), vale decir, considera un promedio móvil de 24 h. El promedio móvil se constituye entonces como la manera práctica de expresar, a partir de datos medidos en cada estación, la información contenida en el estándar de calidad de aire.

La Figura 1 muestra una situación de alerta ambiental ocurrida en la estación La Florida en junio del año 2002. La ordenada representa la concentración de MP₁₀, y la abcisa el tiempo expresado en horas para cuatro días, la línea de color negro expresa la concentración horaria de MP₁₀, y la línea de color azul el promedio móvil de 24 horas que se obtiene a partir de la anterior. La línea roja destaca el estándar de calidad de aire para MP₁₀. En esta figura se puede ver como el promedio móvil de 24 horas responde de manera tardía a los cambios que se producen en el promedio horario de concentración, el que representa de mejor forma la cantidad real de partículas en la atmósfera. Esta situación se produce por la extensión del promedio móvil, el que al considerar 24 h de mediciones no puede representar acertadamente máximos de concentración que no se extienden por más de doce horas.

En este trabajo se presenta una evaluación de la aplicabilidad del promedio móvil de 24 h como indicador de calidad de aire en episodios críticos de MP-10 de la ciudad de Santiago de Chile.

Resultados y Discusión

Análisis de correlación promedio móvil vs. concentración horaria de MP-10.

Con el objetivo de evaluar la concentración promedio de 24 h con respecto a la concentración horaria en los episodios de contaminación, se procedió a extraer del total de datos validados los correspondientes al máximo diario de concentración horaria y el promedio móvil de 24 horas a la misma hora de este máximo. Este procedimiento permite determinar cuánto se aleja el valor del promedio móvil de 24 horas del correspondiente valor horario, en el momento en que está ocurriendo la concentración horaria máxima de partículas de cada día. Una vez que se extraen estos valores del total de datos, se puede establecer la correlación entre ambos, en donde cada uno de los días con datos válidos genera un punto en el gráfico de correlación (Figura 2).

La correlación muestra que el valor del promedio móvil de 24 h y el de la concentración horaria se aproximan correctamente en casos en que el máximo diario de concentración horaria de partículas es un valor bajo ($<100 \mu\text{g}/\text{m}^3$), vale decir, en los días de calidad de aire buena. No obstante, en la medida que los máximos diarios alcanzan valores más altos, el valor correspondiente del promedio móvil de 24 h se aleja más sustancialmente de valor de la concentración horaria.

El análisis de correlación es concluyente al demostrar la subestimación de la concentración horaria de partículas en episodios críticos, que se produce por el uso del promedio móvil de 24 h como único parámetro del indicador de calidad de aire presente en la normativa.

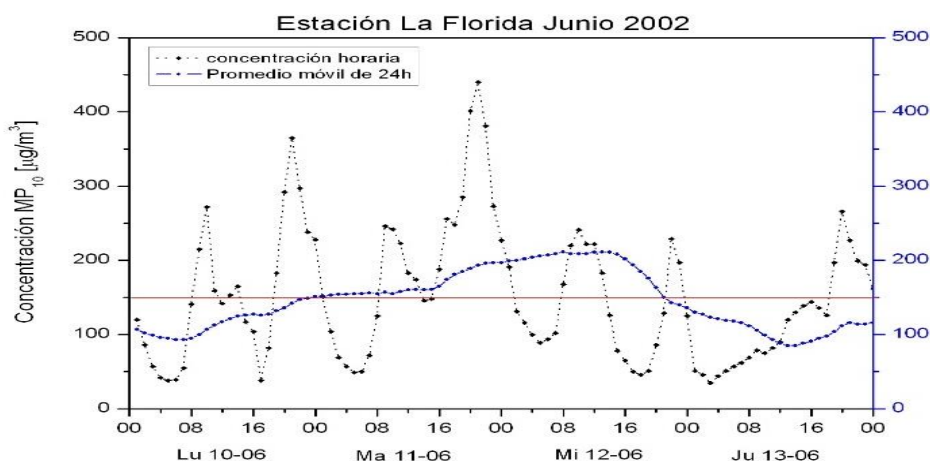


Figura 1. Perfil diario de un episodio crítico en la estación La Florida.

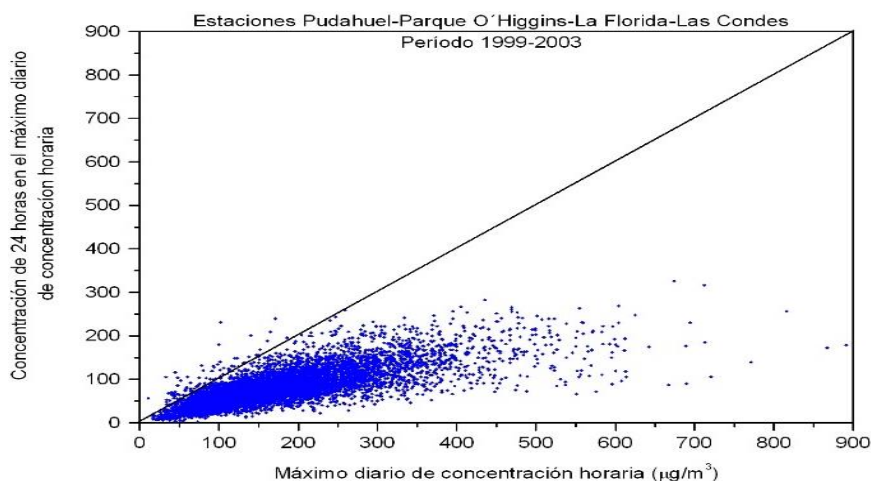


Figura 2. Correlación entre máximo diario de concentración horaria y promedio móvil de 24 horas a la misma hora del máximo.

Parámetros comparativos entre concentración horaria y promedio móvil

El análisis de diferentes parámetros extraídos desde cada una de las curvas de los perfiles diarios, concentración horaria y promedio móvil, permiten evaluar el desempeño del promedio móvil como base del indicador de calidad de aire. Estos parámetros corresponden a una característica propia de cada curva, como la hora del día o la noche en que ocurre el valor máximo de ambas curvas, el cual permite estimar el desfase temporal que ocurre en el máximo del promedio móvil, con respecto al correspondiente de concentración horaria, lo cual es un indicador del retardo en la respuesta del promedio móvil a los cambios que ocurren en la concentración horaria de MP-10.

Una segunda característica de los perfiles diarios es el ancho de banda a media altura ($A_{h/2}$) de los máximos, el cual proporciona un parámetro adicional que permite evaluar el tiempo de exposición de la población a niveles superiores a los establecidos en los criterios de agrupación de episodios críticos en el D.S. N° 59.

La figura n°3 muestra los parámetros utilizados para evaluar el promedio móvil de 24 horas en un episodio crítico. En color rojo se destaca el nivel de emergencia ambiental, que se decreta en función del valor alcanzado por el promedio móvil.

Dado que la estación ubicada en la comuna de Pudahuel presenta un comportamiento singular con respecto al resto de las estaciones de medición, tanto por la magnitud como por la duración de los máximos que ahí se alcanzan, esta será analizada por separado.

La Tabla 1 presenta los resultados obtenidos para los episodios críticos más peligrosos, en los cuales la altura media del máximo diario de concentración horaria está por sobre el nivel de preemergencia ambiental.

Este desfase temporal cercano a las doce horas para todas las estaciones impide que se decreten medidas tempranas en las situaciones de emergencia ambiental y/o que simplemente se realice un llamado de alerta a la población, de modo que no se exponga a niveles de concentración de MP₁₀ nocivos para la salud. Por otra parte, este desfase explica porque se decretan medidas de reducción de emisiones cuando el episodio crítico ya ha ocurrido, provocando pérdidas económicas innecesarias al parar actividades productivas en la ciudad.

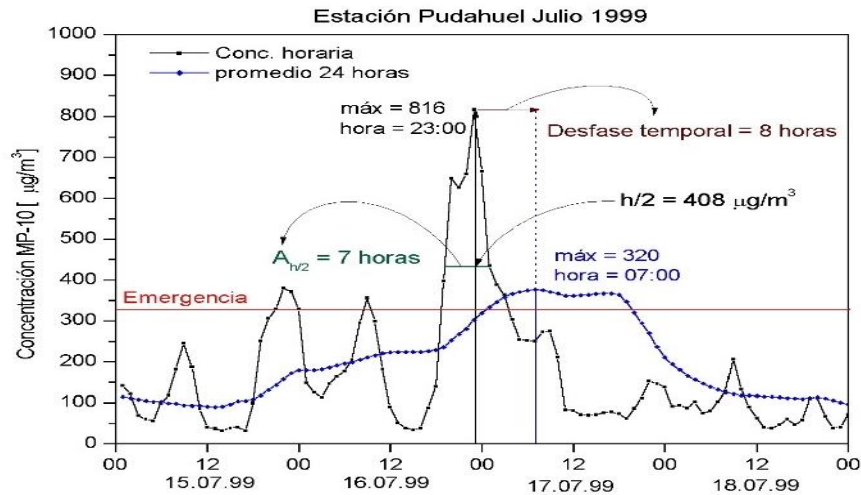


Figura 3. Parámetros seleccionados para evaluar el promedio móvil de 24 horas en episodios críticos.

Tabla 1. Parámetros comparativos entre promedio móvil y concentración horaria.

Parámetro comparativo	Estación Pudahuel	Estación PO-EB-LF-CE
Desfase temporal [horas]	11,7	11,9
Ancho de banda en h/2 [horas]	8,0	4,8
Moda horaria	09:00 p.m.	07:00 p.m.

La extensión del ancho de banda a media altura es considerablemente mayor en la estación Pudahuel, situación en la cual el tiempo de exposición de las personas a niveles nocivos de concentración de MP-10 es de alrededor de ocho horas. Las demás estaciones presentan una duración promedio cercana a las cinco horas, por lo que el escenario en estos casos es menos crítico que el anterior.

La moda horaria expresa la hora del máximo de concentración horaria más frecuente en los episodios críticos correspondientes a Pudahuel y el resto de las estaciones. Los valores presentados en la Tabla 1 pone de manifiesto la compleja situación que se debe afrontar para decretar las situaciones de emergencia ambiental a las 18:00 h, sin conocimiento de los niveles de contaminación nocturnos, que eventualmente podrían ser la causa de una posterior declaración tardía de situación de emergencia ambiental.

Conclusión

El análisis de los perfiles diarios permitió constatar empíricamente el desfase temporal que se produce entre la banda de concentración horaria y el promedio móvil de 24 horas, desfase que impide un diagnóstico temprano de la situación de emergencia y que además ocasiona que el índice de calidad de aire muestre una condición mala cuando realmente ésta ya ocurrió.

Una posible solución a los inconvenientes que presenta el promedio móvil de 24 horas para describir los perfiles diarios en episodios críticos es la incorporación de un nuevo estándar de calidad de aire que considere un tiempo de exposición menor, lo cual permitiría establecer criterios adicionales de situación de emergencia ambiental, que por un lado eviten el desfase temporal que se produce con el uso de un promedio diario y, por otro, permitan evaluar el efecto agudo del MP-10 en la salud de la población de Santiago.

Referencias

- Decreto Supremo N°. 59: “Norma de calidad primaria para material particulado respirable MP-10”;
Comisión Nacional del Medio Ambiente (CONAMA); Santiago, Chile (1998).
Richard Toro, Tesis de Grado de Químico Ambiental, Universidad de Chile (2005).

Sección VIII. Procesos en protección y biorrecuperación ambiental

ARCOS RAMOS, R., C. GONZÁLEZ SÁNCHEZ y F. ROSAS INCLÁN: Macrofitas acuáticas: ¿Contaminantes o soluciones de la contaminación por metales pesados?	113
CASTELO BRANCO, M. A., O. MOREIRA, S. A. SOUSA, F. CALOURO, M. P. FARELEIRA, A. DOMINGUES, A. S. ARAUJO, F. PEREIRA PIRES, A. GUERREIRO y O. R. MONTEIRO: Estudo da redução do impacto ambiental por modificação da dieta animal	121
DE LA FUENTE, C., R. CLEMENTE y M. P. BERNAL: Utilización de alperujo y azufre como enmiendas de suelos contaminados: Efectos sobre el pH y disponibilidad de metales pesados	131
DE SANTIAGO R., A. y A. DELGADO: Utilización de subproductos de la obtención de azúcar en la corrección de la clorosis férrica de plantas.....	139
ESPINOSA-VALDEMAR, R. M., I. DELFÍN-ALCALÁ, S. TURPÍN-MARIÓN, M. JUÁREZ-NAJERA y A. CISNEROS-RAMOS: Los pañales desechables usados: De un residuo urbano a un recurso potencial.....	147
FERNÁNDEZ-BAYO, J. D., R. NOGALES y E. ROMERO: Adsorción de Diurón en suelos enmendados con <i>vermicomposts</i> de residuos agroindustriales	155
GÓMEZ-REY, M. X., E. VASCONCELOS y M. MADEIRA: Efeito da aplicação de cinza de biomassa florestal na dinâmica do N e nas características químicas do solo de uma plantação de <i>Pinus pinaster</i> de Portugal	165
GÓMEZ SÁNCHEZ, M. A., M. I. GONZÁLEZ y M. R. MORALES: Valoración de residuos de industrias apícolas para su utilización como fertilizantes de liberación lenta	173
GUEVARA, J. A., M. NETZAHUAL, F. PÉREZ, A. DOMÍNGUEZ, V. MONTIEL y A. L. VÁZQUEZ: Estudio de la planta de nopal <i>Opuntia ficus indica</i> en la biorremediación de suelos contaminados por plomo, cadmio, cromo y arsénico en el Estado de Tlaxcala (México)	183
HERNÁNDEZ SORIANO, M. C., M. D. MINGORANCE y A. PEÑA: Movilización de metales en suelos inducida por la presencia de tensioactivos	191
MACÍAS GARCÍA, A., M. OLIVARES, M. F. ALEXANDRE, C. FERNÁNDEZ y V. GÓMEZ: Aprovechamiento de la goma de neumático para la preparación de adsorbentes carbonosos.....	199
MADEJÓN, E., A. PÉREZ DE MORA, F. MADRID, P. BURGOS, y F. CABRERA: Efecto de la recuperación natural asistida en la distribución de elementos traza en un suelo contaminado	209
MARQUÉS, P., D. MOTA y M. F. ROSA: Bio-remoção de Cu(II), Zn(II) e Fe(II) de soluções aquosas ácidas por macroalgas	217
MORALES-ROBLEDO, R. y M. NAVARRO-CLEMENTE: Extracción de metales pesados en muestras de tierras contaminadas mexicanas	225
MORENO, G., L. LÓPEZ: Los sistemas agroforestales como mecanismo de control de la lixiviación de nitratos.....	233
MORENO-JIMÉNEZ, E., E. ESTEBAN, R. CARPENA-RUIZ y J. M. PEÑALOSA: Resistencia al arsénico en especies arbustivas silvestres utilizadas en revegetación. Posible aplicación en fitorrecuperación de suelos	243
MUCHA, A. P., C. MARISA, R. ALMEIDA, E. M. TERESA y S. D. VASCONCELOS: Reposta de uma planta de sapal (<i>Juncus maritimus</i>) a contaminação por cobre....	253
MUÑIZ, O., J. ESTÉVEZ, S. QUICUTE, A. MONTERO, T. FRASER y E. VEGA: Extracción de níquel y cadmio por la patata cultivada sobre suelo <i>Ferrasol</i> ródico de la provincia de La Habana (Cuba)	261
MURCIEGO, A., M. RODRÍGUEZ, E. PINILLA, J. CABEZAS, T. BUYOLO y A. GARCÍA: Distribución y movilidad del antimonio en suelos y plantas de áreas mineras contaminadas de Extremadura (España).....	267
NIQUI-ARROYO, J. L. y J. J. ORTEGA-CALVO: Influencia del uso combinado de	

la técnica electrocinética y del tensioactivo <i>BRIJ 35</i> en la biorremediación de suelos contaminados con hidrocarburos aromáticos policíclicos	275
PARDO GIMÉNEZ, A., M. ^a A. PERONA y J. PARDO: Producción de hongos comestibles a partir de subproductos agrícolas y agroindustriales	283
PARRA RODRÍGUEZ, F., M. OLIVARES, C. FERNÁNDEZ y V. GÓMEZ: Preparación y caracterización de carbón activado a partir de sarmientos de la vid	293
PREMUZIC, Z., E. PALMUCCI, J. TAMBORENEA y M. NAKAMA: Desinfección química de la solución recirculante: Efectos de la aplicación de cloro sobre un cultivo de lechuga	303
RIBEIRO, A. I., R. M. LONGO, W. J. MELO y G. M. P. MELO: Aspectos químicos de solos degradados após recobrimiento con “ <i>top soil</i> ”	311
RIVERA CRUZ, M. C., J. C. SILVA y E. HERNÁNDEZ: Biofertilizante: Una alternativa para la fertilización orgánica para el cultivo de limón persa (<i>citrus aurantifolia</i> L.)	317
ROBLEDO, E., L. CORLAY, J. PINEDA, E. HERNÁNDEZ, B. ORTIZ y E. ÁLVAREZ: Absorción nutrimental del <i>Ballico perenne</i> establecido en suelos mejorados con biosólidos	323
SALAS LUÉVANO, M. A., E. MANZANARES, H. R. VEGA, C. LETECHIPA y G. MERCADO: Prospección de plantas fitorremediadoras en escombreras de minas en Francisco I. Madero, Zacatecas (México)	331
SANTIBÁÑEZ, C., M. ^a T. VARNERO y R. GINOCCHIO: Mineralización de C y N en relaves mineros acondicionados con biosólidos	337
TRINELLI, A., M. ^a DOS SANTOS AFONSO: Fotodegradación de pesticidas organofosforados. Clorpirifós: un caso en estudio	345
TRUJILLO NARCIA, A., M. C. RIVERA y E. MALDONADO: Efecto de la restauración de suelo contaminado con petróleo en el suelo y en la vegetación en Tabasco (México)	353
VARNERO, M. ^a T., R. ORELLANA, C. ROJAS y C. SANTIBÁÑEZ: Evaluación de especies sensibles a metabolitos fitotóxicos mediante bioensayos de germinación	363

MACROFITAS ACUÁTICAS: ¿CONTAMINANTES O SOLUCIONES DE LA CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS?

Arcos Ramos Raúl, González Sánchez J. Carlos, Rosas Inclán Fernando
Laboratorio de Contaminación de Agua, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, UNAM.
Batalla del 5 de Mayo s/n Col. Ejército de Oriente, Delegación Iztapalapa. México D. F.
C.P 09230. Tel. (55) 56 23 07 76. E-mail: biolar@terra.com.mx.

Aquatic macrophytes: Pollutants or solutions of the contamination for heavy metals?

Abstract

The heavy metals in aquatic bodies can be found in its different forms, for example dissolved as free ions or forming complex, participating as precipitate inorganic of high weight molecular, absorbed or mixed in the silts or incorporate inside the biomass of alive organism. Many of the aquatic plants that are in Mexico have been instructed. Their competitiveness and their explosive growth have in many cases conduct to their overgrowths, and under certain conditions they could become very useful. Recently, a great quantity of studies have been carried out in the area of chinampas. These studies have been based mainly on the evaluation of physical, chemical and in a less extent biological parameters; but it has not been possible to establish appropriate alternatives for the recovery of the area yet. Among these alternatives, the use of the aquatic macrophytes can be adapted in the treatment of residual waters in different systems that allow the recovery of Xochimilco, which would contribute to the reestablishment of the humanity's reservation ecological patrimony (Perez, 1993). Among the macrofitas, Elodea presented a higher absorption of heavy metals, probably because its higher surface area in contact with the column of water. For aquatic iris, a bigger bioaccumulation of the metals was expected, according to the literature, since this plant presents a high bioaccumulation degree.

Key words: Aquatic Macrofitas, Heavy Metals, Xochimilco.

Introducción

La complejidad de los problemas de la zona lacustre de Xochimilco, define proyectos para resolver las dificultades más urgentes como los niveles y calidad de agua. En cuanto a la calidad de agua se incluye la introducción de ecotecnias, que den solución a las descargas domiciliarias clandestinas y aguas residuales en la zona lacustre y de montaña y un sistema móvil de biotratamiento del agua y sedimentos del lago (Calderón, 1982; Osuna, 1982). La escasez de agua se ha contrarrestado con el aporte de agua tratada de las Plantas de Tratamiento del Cerro de la Estrella y San Luis Tlaxiátemalco, pero los diferentes niveles del lecho lacustre hacen que esta fluya rápidamente hacia las partes más bajas, inundándolas y dejando sin agua al resto. Las consecuencias para la agricultura han sido considerables, una parte considerable de la zona chinampera se encuentra inundada y de lo restante, sólo un 20 % cuenta sistemáticamente con agua para riego (Avita, 1994; Báez, 1975; López, 1975; Acevedo, 1972).

Hoy en día se han realizado una gran cantidad de estudios en la zona chinampera de Xochimilco, estos estudios se han basado principalmente en la evaluación de parámetros físicos, químicos y pocas veces de tipo biológico; pero no se han podido establecer alternativas adecuadas para la recuperación de la zona. Por lo que en este trabajo se relacionan las concentraciones de metales pesados dentro de la columna de agua y la absorción que tienen las macrofitas acuáticas de estos, para posteriormente medir la eficiencia de su bioacumulación y siendo esta efectiva su utilización podría resultar adecuada en el tratamiento de aguas residuales en diferentes sistemas. Por otro lado, el establecer estrategias que permitan la recuperación de Xochimilco, coadyuvaría al restablecimiento de una reserva ecológica patrimonio de la humanidad (Pérez, 1993).

Además, esta zona es de gran importancia para el Distrito Federal en el sentido económico, ya que posee dos fuentes principales, la agricultura y el turismo. Sin embargo, la primera de ellas está en mayor decadencia, y por otra parte solo queda el auge turístico que se le ha atribuido por tradición. Por lo tanto, reiteramos que el conocer la eficiencia de la absorción de metales pesados por parte de las macrofitas acuáticas puede ayudar en el tratamiento de aguas residuales, como alternativa limpia (Duflus, 1983; Guadiana, 1976).

MATERIAL y MÉTODOS

Descripción del área de estudio

Xochimilco se encuentra situado geográficamente en la parte sureste del Distrito Federal, México; a los 19° 16' 30'' de latitud Norte y a los 99° 06' 20'' de longitud Oeste, partiendo del meridiano de Greenwich, con una altura en términos medios de 2240 msnm. Encontrándose en la región Panuco dentro de la cuenca del Río Moctezuma. (INEGI, 1996)

Clima: El clima en la cuenca es predominantemente templado con variaciones de humedad. En tanto en la parte urbana el clima seco del noreste de la cuenca del valle de México está extendiéndose hacia esta zona debido a la modificación del paisaje natural por otro artificial.

Métodos

Trabajo de campo: Consistió en el establecimiento de 8 puntos de monitoreo los cuales se seleccionaron de acuerdo con los afluentes y efluentes del sistema, así como al uso del suelo. La frecuencia de cada muestreo se realizó mensualmente durante siete meses. Los parámetros para tomar en cada punto son en superficie y fondo, las técnicas utilizadas corresponden a las establecidas por (APHA, 1996). Además, se tomaron muestras para análisis químicos en laboratorio, para la toma de muestra se utilizará una botella Van Dorn con una capacidad de 3 L, vertiendo su contenido en botellas de plástico de 250 y de 500 ml. Trabajo de laboratorio: Consistió en la evaluación de la concentración de metales pesados tanto en la columna de agua como en las macrofitas acuáticas flotantes. Lirio (*Elchhornia crassipes*); Lentecilla (*Lemna gibba*); Elodea (*Egeria densa*). (APHA-AWWA-WCPF. 1996; Rodier, 1981; NOM-ECOL-001; Demayo, 1978). Trabajo de gabinete: Consistió en el manejo de los resultados a través de análisis estadísticos univariados en donde se obtendrán las medias y las desviaciones estándar (Salgado, 1978; Spiegel, 1980).

Resultados y Discusión

La bioacumulación de metales pesados por macrofitas acuáticas se presentó de la siguiente manera: En cuanto al comportamiento por especie se puede mencionar que de las tres especies de macrofitas estudiadas la Elodea fue la que presentó una mayor absorción de metales pesados, respecto al Lirio y al Chichicaste (Gráfica 1, 2 y 3), presentando la primera las siguientes concentraciones: 0.023mg/g de Cd, 0.012 mg/g de Cr y 0.16 mg/g de Pb. Por otra parte, el Lirio presentó una mayor bioacumulación de Zn llegando a concentraciones superiores a 1,0 mg/g (Gráfica 4). EL Chichicaste presentó una mayor bioacumulación de Pb, alcanzando un valor 0.135 mg/g, pero su eficiencia disminuyó en cuanto a la absorción del Cd, Cr y Zn (Gráfica. 2, 3 y 4).

Para establecer si es elevada la bioacumulación de las macrofitas acuáticas es necesario comparar las concentraciones de metales pesados en la columna de agua y la absorción de estos por las macrofitas. Dentro de la columna de agua tenemos las siguientes concentraciones: el Zn oscila entre 3 mg/L y 2 mg/L; el Pb se encuentra entre 3mg/L y 2mg/L; y por último el Cd presenta valores entre 0.03 mg/L y 0.02 mg/L (Gráficas 5, 6 y 7). Al analizar los datos anteriores se observa que la eficiencia de la Elodea en la absorción de Cd es del 75 %; en cuanto al lirio este tiene una eficiencia del 50 % en la absorción de Zn; la eficiencia de las macrofitas en cuanto a la absorción de Pb fue muy baja, presentando un porcentaje del 7 %. No se menciona la eficiencia del chichicaste, debido a que esta presenta porcentajes muy bajos de absorción; además los ejemplares de esta macrofita no fueron tomados con la misma frecuencia de las otras dos especies; por lo tanto, no es representativa del sistema, ya que esta solo se encuentra temporalmente.

La absorción de los metales pesados por las macrofitas acuáticas se ve determinada por diversos factores, se pudo establecer que la zona de colecta determina la bioacumulación de metales pesados ya que en zonas con descargas industriales y domésticas hubo una mayor absorción de metales pesados. Por otra parte, la estación del año en la cual se realiza la colecta ha sido determinante debido a que en épocas cálidas la bioacumulación de las macrofitas se da más fácilmente y por otro lado en temporadas de lluvias hay una mayor remoción de iones e intercambio de estos entre el sedimento y columna de agua. También se ha observado que el Lirio tiene una gran capacidad para absorber nutrientes, y que la absorción de éstos aumenta con la edad y/o tamaño del Lirio En el caso del Zn, el cual es un elemento esencial y forma parte de los nutrientes, su absorción está determinada por este factor. Cabe mencionar

que en el lago de Xochimilco se realizan limpieas periódicas de los canales, lo cual provoca que la edad y tamaño del lirio no sean los ideales para una buena bioacumulación. Además, la elevada o baja eficiencia de las macrofitas depende de la presencia o ausencia de vientos que faciliten o impidan la homogeneidad de su distribución. Una mala distribución (arrinconamiento, etc.) reduce la capacidad depuradora. Dentro de este sistema la distribución de las macrofitas no es homogénea, debido a las constantes limpieas.

Figura 1: Absorción de plomo por las macrofitas acuáticas.

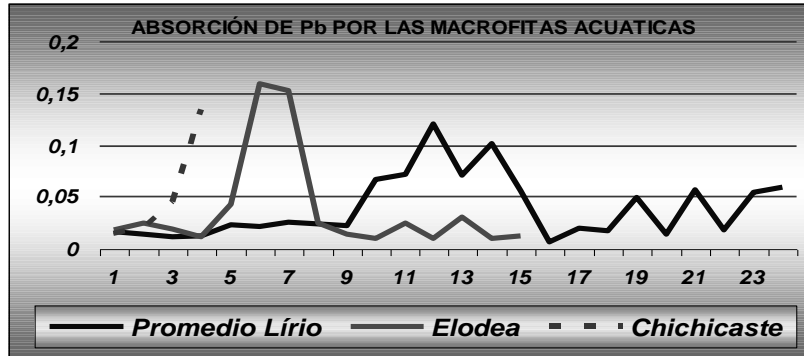


Figura 2: Absorción de cromo por las macrofitas acuáticas.

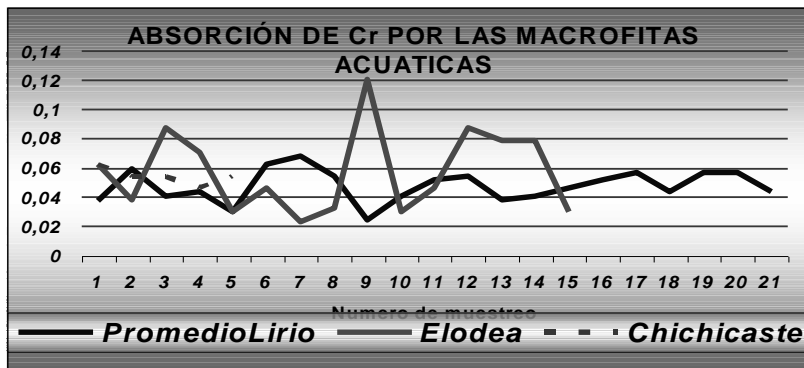


Figura 3: Absorción de cadmio por las macrofitas acuáticas.

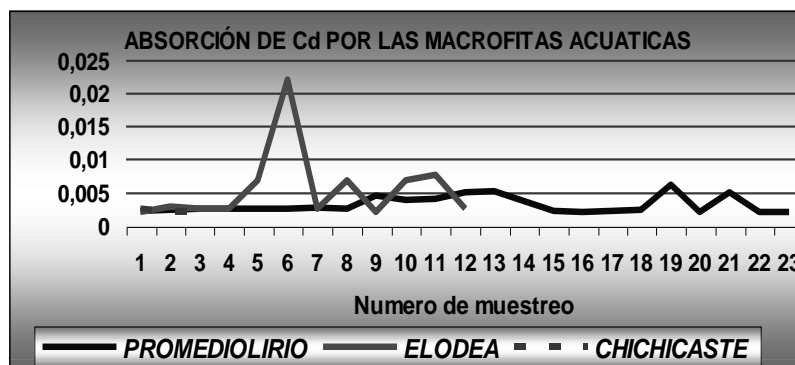


Figura 4: Absorción de zinc por las macrofitas acuáticas.



Figura 5. Valores promedios de Metales Pesados Suspendidos (Zn).

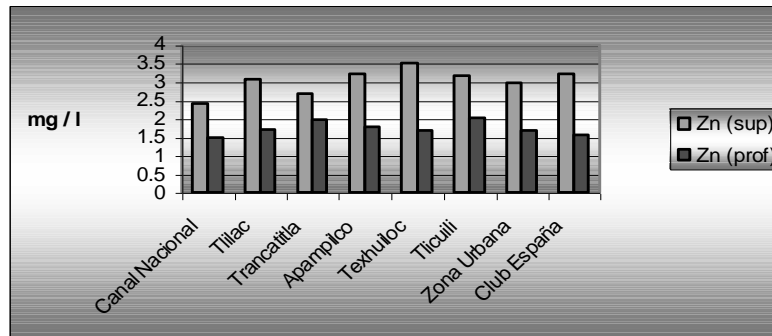


Figura 6. Valores promedios de Metales Pesados Suspendidos (Cd).

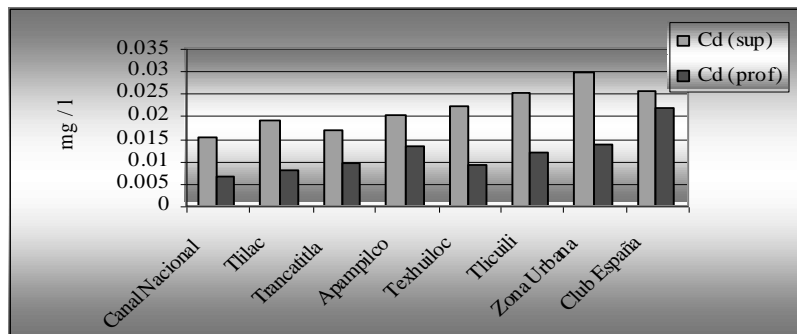
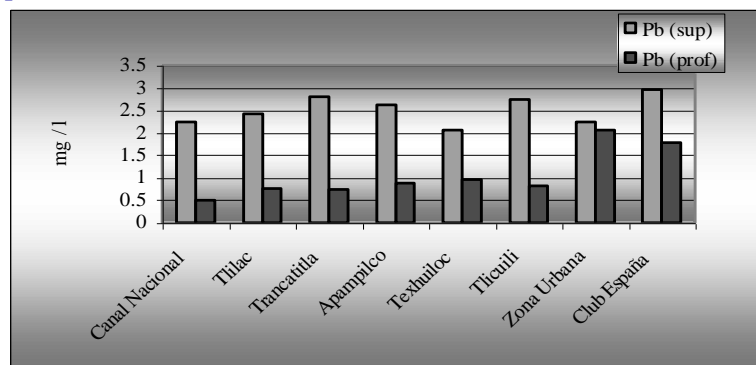


Figura 7. Valores promedios de Metales Pesados Disueltos (Pb).



Conclusiones

Las macrofitas han presentado cierta bioacumulación, la cual se ha visto determinada por las condiciones del sistema y por los factores climatológicos. Pero cabe mencionar que los factores externos no han sido determinantes para la absorción de metales pesados por parte de la Elodea, ya que esta se ha presentado a lo largo de todos los muestreos, y sus valores de bioacumulación se han comportado uniformemente a lo largo del tiempo. Por otra parte, el Lirio es una especie la cual se deben manejar ciertos criterios para que, en la depuración de metales pesados en columna de agua, su efectividad sea mayor. En cuanto a la concentración de metales en muestra de lentejilla indican la ausencia de concentraciones importantes o efectos de bioacumulación.

Bibliografía

- Acevedo, L. S. (1972). "Monografía histórica de Xochimilco"; D.D.F., México.
- APHA-AWWA-WPCF. 1996. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater". 17ª. Ed. A Public Health Assoc., New York. Pp. 6-198.
- Avita, H. (1994). "Contribución al Estudio de la Contaminación del Agua Proveniente de Algunas Descargas Industriales de la Ciudad de México". Tesis de Licenciatura UNAM.
- Báez, P. y Belmont, R. (1975). "Modificación de la Calidad de las Aguas del Lago de Xochimilco, por el uso de Aguas Negras en su Recarga". I Congreso Iberoamericano del Medio Ambiente, México.
- Calderón, B. (1982). "Evaluación de la Calidad del Agua y Control de la Contaminación". Ed. Trillas, México, Pp.32-38
- Demayo, A. et al (1978). "Forms of Metals in Water" 3º Ed. Scientific Series. No. 87. Ottawa, pg. 1 y ss.
- Duflus, H. (1983). "Metabolismo de las Sustancias Tóxicas en las Plantas". Toxicología Ambiental. Ed. Omega, España. Pg. 1 y ss.
- Greenpeace: www.greenpeace.cl/ficha02.
- Guadiana J. A. y Saldaña CH. H. (1976). El lirio acuático en México, problemas y soluciones. Recursos Hidráulicos No. 4, SARH.
- INEGI. 1996: www.inegi.gob.mx/entidades/español/dfd.html.
- López, D. (1975). "Estudios de la Calidad del Agua del Lago de Xochimilco para Fines de Irrigación y Recreación". Fac. De Ciencias Químicas, Tesis de Licenciatura. Pg. 1 y ss.
- Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996.
- Osuna, L. y Paéz, O. (1984). "Metales Tóxicos". An. Inst. Cienc. Del Mar y Limnol. 6(2):46-98.
- Pérez, R. 1993. Xochimilco: Rescate de un Pueblo y de un paisaje Ed. Tiempo. Pp. 6-13
- Ramos B. Rosalía, Cajuste J Lenon, et. Al "Metales Pesados, Sales y Sodio en Suelos de Chinampa en México" Agrociencia, Vol. 35, Número 4, Julio-Agosto, 2001. Pp. 385-388.
- Rodier. J. (1981). "Análisis de agua, aguas naturales, aguas residuales, aguas de mar", Ediciones Omega; Barcelona, España. Pg. 1 y ss.
- Salgado, S. (1978). "Control de la Calidad Estadística de Análisis de Laboratorio". (CIECA), (SARH). Pg. 1 y ss.
- SARH. (1984). "Estudios de la Calidad del Agua e Interfectación de Bioindicadores de Contaminación en los Canales de Xochimilco y Cuemanco". Manual. Pg. 1 y ss.
- Spiegel, M. (1980). "Estadística" Ed. Mc Graw-Hill. México. Pg. 1 y ss.

ESTUDO DA REDUÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL POR MODIFICAÇÃO DA DIETA ANIMAL

Castelo Branco, M.A.¹; Moreira, O.²; Sousa, S.A.³; Calouro, F.⁴; Fareleira, M.P.¹; Domingues, A.⁵; Araújo, A.S.¹; Pereira Pires, F.¹; Guerreiro, A.¹; Monteiro, O.R.¹

¹Estação Agronómica Nacional, Quinta do Marquês, Av. da República, 2784-505 OEIRAS, Tel. 214403500, Fax. 214416011, melita@mail.telepac.pt

²Estação Zootécnica Nacional, Fonte Boa, Vale de Santarém 2005-048 VALE DE SANTARÉM, Tel. 243767320, Fax. 243767307, nutricao.ezn@mail.telepac.pt

³Environmental Technologies Centre – ISQ, TagusPark, Ap. 012, CTT Porto Salvo, 2780-994 PORTO SALVO. Portugal. sasousa@isq.pt

⁴Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva, Tapada da Ajuda, Ap. 3228, 1301-903 LISBOA, Tel. 213617740, Fax. 213636460, lqars@mail.telepac.pt

⁵Instituto de Investigação Científica Tropical, Ap. 3014, 1301-901 LISBOA, Tel. 213617251 Fax. 213617248, dam.portugal@lycos.com

Reducing environmental degradation by improving livestock diet

Abstract

The objective of this study was to evaluate the excretion of nitrogen and phosphorus in growing and finishing pigs submitted to different diets. Three diets were tested (diet T with 18% of crude protein and bi-calcic phosphate, diet N with 15% of crude protein, essential aminoacids and bi-calcic phosphate, and diet P with 18% of crude protein and mono-calcic phosphate. Diet N led to an increase of digestive efficiency and a reduction of N excreted in urine. Considering the Portuguese swine population N emissions reduction can be estimated in 2715 ton/year. To reduce leaching losses when pig-manure is applied, basal mineral fertilization should not be used. The results obtained suggest the possibility of contamination of land and waters from the experimental field spread with manure with microorganisms of faecal origin, especially in the subsequent days after its application.

Key words: Diet, manure, environment.

Introdução

Dos resíduos orgânicos com interesse agrícola, os gerados nas explorações agrícolas serão provavelmente os que causam maior preocupação, visto serem os que são produzidos em maior quantidade na União Europeia (> 1 bilião de toneladas em 1985), com valores cerca de três e seis vezes superiores aos produzidos nas estações de tratamentos de águas residuais urbanas (ETAR) e aos resíduos sólidos urbanos respectivamente (Ferrero & L'Hermitte, 1985; Gonçalves, 2005). Além disso, a maior parte das explorações localizam-se em regiões específicas provocando aí problemas ambientais. Em Portugal, por exemplo, segundo dados da FAO (2004), o efectivo de suínos entre 1961 e 2003 sofreu um acréscimo cerca de 54% (1,527 para 2,344 milhões de suínos). Estes animais produzem, em média, cerca de 2×10^7 m³/ano de chorumes, sendo a maior parte produzidos na região de Lisboa e Vale do Tejo (Santos, 2001), em explorações fechadas e em regime intensivo que não dispõem de áreas agrícolas associadas suficientes para reciclar os resíduos gerados.

A aplicação de chorumes na agricultura pode, efectivamente, constituir um processo de incorporação nos solos não só de quantidades apreciáveis de nutrientes e, o que em certas épocas do ano poderia ser muito importante, de água (Santos, 2001; Varennes, 2003). Contudo, os efeitos benéficos podem ser suplantados pelos efeitos negativos, em termos de poluição, se a “capacidade” do solo para degradar esses resíduos ou das plantas para absorver os nutrientes neles contidos for insuficiente.

A presença de quantidades abundantes de azoto amoniacal (N-NH₄⁺), potássio (K), fósforo (P), cobre (Cu) e zinco (Zn) (Martinez & Peu, 2000) e a elevada salinidade dos efluentes poderá causar limitações à sua aplicação. A maior parte dos nutrientes, inicialmente presentes na alimentação fornecida aos suínos, passa através do sistema digestivo, sendo excretado na urina e nas fezes perfazendo, geralmente, um total de 80% do azoto e do fósforo ingerido e mais de 90% do potássio (Neeteson, 2000; Barros *et al.*, 2003).

Embora o teor de azoto total nos chorumes seja normalmente baixo, a sua maior parte (60 a 90%) está na forma amoniacal (NH₄⁺), susceptível de formar amoníaco e óxidos de azoto (NO e N₂O)

que se irão perder para a atmosfera, se as condições do meio forem favoráveis (Santos, 1995; Varennes, 2003; Calouro, 2005). A perda de azoto por volatilização, para além de constituir a perda de uma substância fertilizante de elevado valor, vai contribuir para a degradação dos ecossistemas terrestres. De acordo com Calouro (2005), citando Stanners & Bordeaux (1995), estima-se que na Europa as emissões de amoníaco sejam de 8 a 9 milhões de toneladas e que 90% tenham origem na actividade agrícola. A volatilização destes gases, especialmente do amoníaco, desempenha um papel importante na formação das chuvas ácidas e, conseqüentemente, na acidificação dos solos (sobretudo de solos florestais que possuem baixo poder tampão), na acidificação de águas e na perda da biodiversidade dos ecossistemas naturais. As emissões de óxido nitroso (N₂O) vão contribuir para a destruição da camada de ozono e para o aquecimento global.

A presença de grandes níveis do ião amónio é prejudicial para muitas espécies vegetais porque, entre várias razões, a sua absorção conduz a uma acidificação da rizosfera podendo afectar a disponibilidade de outros nutrientes; reprime a absorção de outros cations (antagonismo iónico); gera, sobretudo em solos alcalinos, a formação de grandes quantidade de amoníaco que ao penetrarem na planta afectam o seu metabolismo (Carranca, 2000; Santos, 2001; Varennes, 2003).

Um acréscimo do nível de N e P nos meios aquáticos provoca um aumento acelerado das algas e plantas aquáticas, com diminuição do oxigénio dissolvido na água e aumento da turbidimetria (eutrofização). A contaminação da água potável, devido à lixiviação de nitratos, torna-a imprópria ou mesmo perigosa para a saúde animal ou humana. A presença de metais pesados, em concentrações relativamente elevadas, pode também constituir um factor limitante à aplicação deste resíduo já que os seus efeitos se podem reflectir negativamente nas produções, na qualidade sanitária dos produtos e na actividade dos microrganismos no solo (Santos, 2001).

A adopção de estratégias alimentares conducentes a um aumento da eficiência do uso do azoto e do fósforo, possibilitando uma melhoria na qualidade do chorume com conseqüente redução dos riscos de poluição do solo, água e ar é referida por vários autores (Ferguson *et al.*, 1998; Mikkelsen, 2000; Portejoie *et al.*, 2004).

Neste trabalho, em que se estudou o efeito da manipulação da dieta de porcos em crescimento, apresentam-se alguns resultados sobre a retenção e digestibilidade do azoto e do fósforo, e o efeito da aplicação dos chorumes ao solo, nas perdas de N, quer por volatilização quer por lixiviação, e na actividade biológica do solo.

Material e Métodos

Os chorumes foram obtidos de porcos em crescimento, da raça Large White x Land Race (35-90 kg), alimentados com três tipos de dieta: a **T** (dieta padrão) com 18% de proteína bruta e fosfato bicálcico; a **N** com 15% de proteína bruta, aminoácidos essenciais e fosfato bicálcico; e a **P** com 18% de proteína bruta e fosfato monocálcico. Analisaram-se quimicamente os chorumes produzidos, quantificando-se as retenções e digestibilidade dos diferentes nutrientes pelos animais.

O ensaio foi instalado numa área abrangendo dois tipos de solo, um Fluvissole Gleizado (FLgl) e um Calcissolo háplico (CLha) (ISSS-ISRIC-FAO, 1998), ambos com textura franca, aumentando o teor de argila e limo à profundidade superior a um metro, com uma porosidade média de 50%, teores médios de matéria orgânica (M.O.) e pH ligeiramente alcalino (LQARS, 2000). O delineamento foi o de blocos completos casualizados, com três repetições e quatro níveis de chorume de cada uma das dietas (0, 42,5, 85 e 170 kg/ha de N total), sendo a dose mais elevada correspondente ao teor máximo de azoto que a Legislação Portuguesa permite que seja introduzido no solo. No 1º ano aplicou-se, em todas as modalidades, 50 unidades de azoto em fundo e 50 em cobertura (após o 1º corte), no 2º ano apenas se aplicou 50 unidades em cobertura, 1 mês após a sementeira e 25 após o 1º corte. Utilizou-se, como planta teste, o Sorgum Bicolor x Sudanense cultivar Rocket.

As medições das emissões gasosas foram feitas nos tratamentos correspondentes à dotação de azoto mais elevada (170 kg/ha). Fizeram-se 6 medições: a 1ª, antes do espalhamento do chorume (situação inicial); a 2ª, 15 minutos após; a 3ª, 4 horas depois (registra as emissões à hora do dia com temperaturas mais elevadas); a 4ª, 12 horas após (registra as emissões no período nocturno); a 5ª, 15 minutos após 2ª incorporação de chorume; e a 6ª, 4 horas depois da incorporação. Para este efeito construíram-se três estruturas em PVC, com formato cónico (2 m de diâmetro x 1 m de altura) (Fig.1),

que permitiram confinar as emissões gasosas do solo após aplicação dos chorumes. As medições foram realizadas com um equipamento portátil de análise de gases (GAS DATE LMSxi G4,18).

Para a quantificação do azoto perdido por lixiviação, colocaram-se lisímetros nos talhões (0, 85 e 170 kg/ha de N total) para recolha dos efluentes. Utilizaram-se lisímetros cilíndricos, com 300 mm de diâmetro interno e 250 mm de altura, enterrados a cerca de 40 cm de profundidade (Fig 2). A base superior do cilindro era perfurada e revestida com tecido de “poliéster” de 0,2 mm de malha, de modo a permitir o escoamento dos lixiviados. As águas dos lisímetros foram retiradas, com bombas de sucção (Fig. 2), de cada um dos recipientes ao longo do ano, sempre que as regas ou precipitação o justificassem. Em cada colheita foram retiradas tomas de 5 litros, até que os lixiviados de cada um dos recipientes se esgotassem, de cada toma de 5 litros era retirada uma sub-amostra de 1 litro para análise química, em laboratório. As amostras foram devidamente acondicionadas em frascos de polietileno. No laboratório, determinaram-se o azoto nítrico e amoniacal.

Pesquisaram-se, como indicadores de contaminação fecal nos solos, bactérias coliformes e estreptococos fecais. As primeiras amostragens de solos foram realizadas 3 dias após a aplicação dos chorumes. Em cada talhão seleccionado para o efeito colheram-se várias amostras da camada superficial (0-4 cm), que, posteriormente, se misturaram, homogeneizaram e crivaram. Cerca de 45 dias após a aplicação dos chorumes, efectuaram-se colheitas de águas de drenagem dos mesmos talhões de ensaio.

Para a detecção e contagem dos indicadores, prepararam-se séries de diluições das amostras de solos ou águas, que se utilizaram para inocular sequencialmente meios de cultura selectivos.

Após incubação nas condições apropriadas, observaram-se os crescimentos e procedeu-se à determinação dos Números Mais Prováveis das populações dos indicadores.



Figura 1. Estrutura em PVC e analisador portátil.

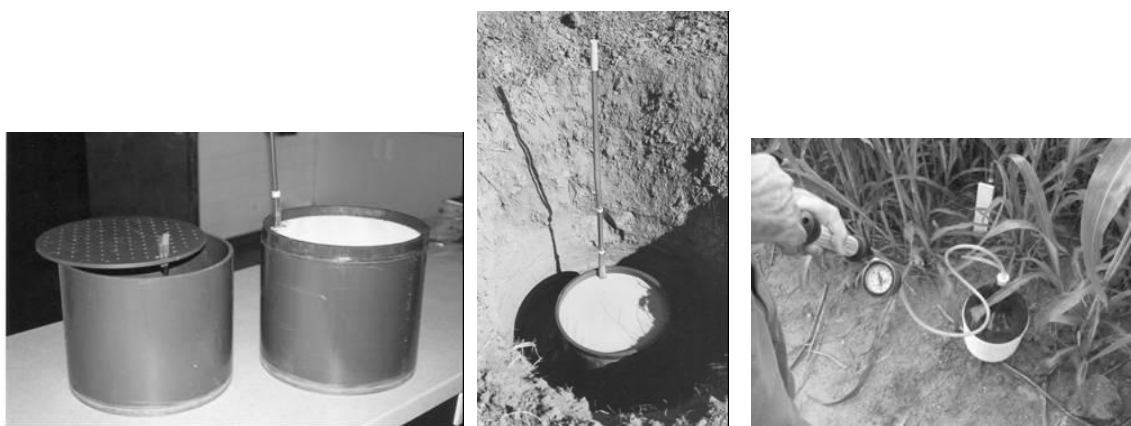


Figura 2. Lisímetros e recolha de lixiviados.

Mediram-se também as actividades da desidrogenase, da fosfatase e da protease. A actividade desidrogenase (método modificado de Camiña *et al.*, 1998) do solo constitui uma medida da actividade microbiológica global. Os enzimas acumulados no solo contribuem para as reacções bioquímicas no solo, tendo importância nos ciclos bio-geo-químicos dos elementos, nomeadamente do azoto e do

fosforo e podem ser medidos respectivamente pela actividade da protease (Alef & Nannipieri, 1998) e pelas actividades das monofosfo-esterases ácida e alcalina (Tabatabai, 1994).

Resultados

Dos valores obtidos no ensaio não se observaram diferenças significativas entre tratamentos em relação à retenção e digestibilidade do fósforo. Para o azoto também não se observam diferenças em relação à digestibilidade, contudo na dieta com menor teor de azoto (dieta **N**) a retenção foi 7% superior à da dieta testemunha. O azoto excretado nas fezes também não diferiu entre as dietas **T** e **N**, verificando-se contudo que as perdas médias de azoto nas urinas foram superiores na dieta **T** (8,36 g/dia/animal) enquanto que na dieta **N** esses valores foram muito mais reduzidos (2,65g/dia/animal). As emissões de amoníaco menos elevadas verificaram-se nas áreas em que se aplicaram chorumes provenientes dos animais que ingeriram a dieta **N**.

Os níveis de nitratos lixiviados (Fig. 3) foram superiores nas modalidades onde se aplicaram os chorumes com as doses mais elevadas de azoto (170 kg ha⁻¹). A maior concentração de nitratos observou-se na modalidade **P** seguindo-se a **N** e por último a **T**.

Os resultados obtidos para os lixiviados de Setembro de 2004 poderão ter como origem o facto de se ter procedido à sementeira em fins de Junho, acrescido do facto de a adubação mineral (fundo e cobertura) se ter efectuado antes da 1ª colheita de águas.

Pela análise da Fig. 4 verificamos que os acréscimos dos níveis populacionais de bactérias coliformes, particularmente de *E. coli*, observada após a introdução dos primeiros chorumes (Jun.-2004), decresceram apresentando 10 meses depois níveis próximos dos observados nos solos sem aplicação de chorumes. Após a 2ª aplicação de chorumes a população de bactérias voltou a aumentar embora de modo menos acentuado ao observado na primeira aplicação.

Os níveis de enterococos no solo, embora várias ordens de grandeza mais baixos que os coliformes, apresentaram a mesma tendência, mostrando populações mais elevadas nos talhões tratados com chorumes, não se observando contudo, entre os diversos tratamentos, diferenças significativas. As populações de coliformes e enterococos fecais detectadas nas águas de lixiviação foram significativamente inferiores aos níveis determinados nos solos dos mesmos talhões. Tal como nos solos, verificaram-se contagens mais elevadas nos talhões tratados com chorumes, em especial nos correspondentes à dieta **T**. Esta tendência não foi tão notória no caso das populações de enterococos.

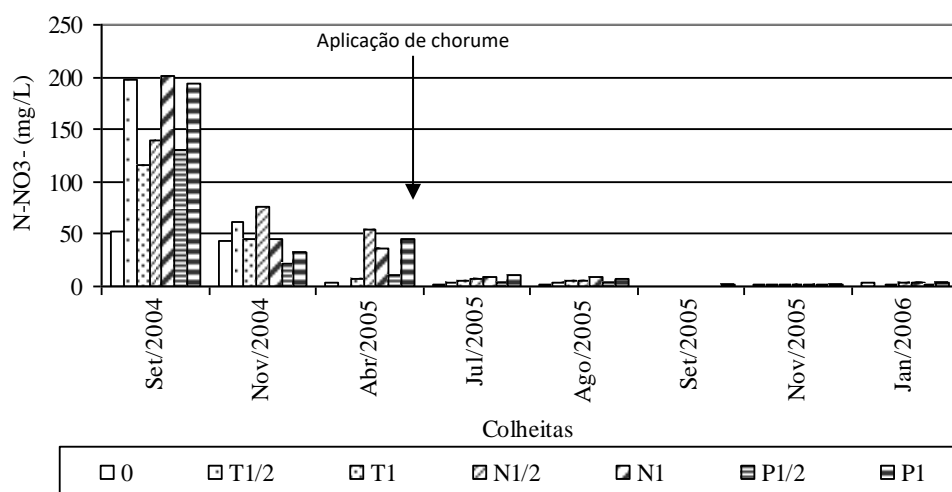


Figura 3. Teor de N-NO₃⁻ nos lixiviados.

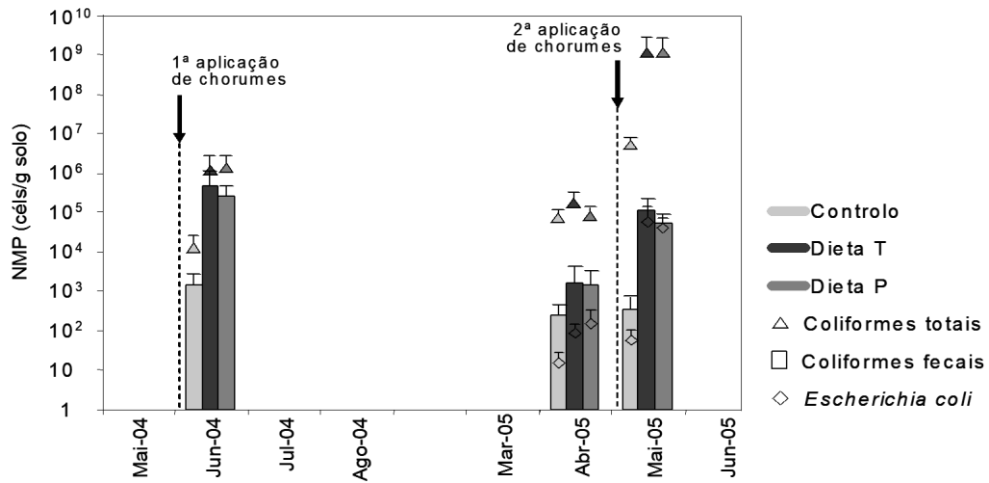


Figura 4. Níveis populacionais de bactérias coliformes, após a 1^o aplicação de chorumes, 10 meses depois e após a 2^o aplicação de chorumes

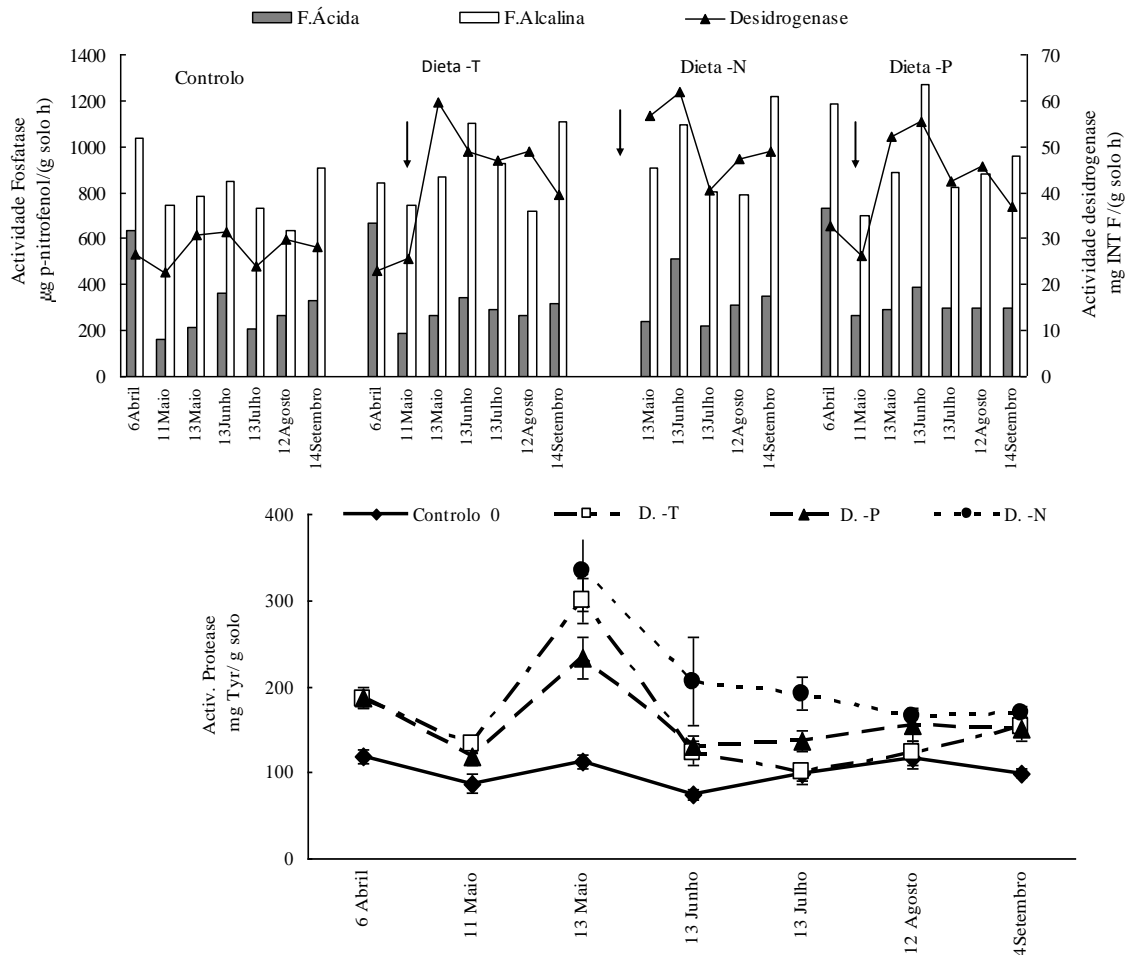


Figura 5. 6/04/05 -solo coberto de infestantes; 11/05/05– após aplicação de herbicida e antes da aplicação de chorumes; Aplicação de chorume ao solo; I - erro padrão das médias (n = 3). INT F, iodonitrotetrazólio formazam.

Conclusões

A utilização de uma dieta com menores teores de azoto traduziu-se num aumento da eficiência digestiva e numa redução do azoto excretado na urina. Considerando os efectivos nacionais, estima-se que a redução seja de 2715 ton/ano.

Após o espalhamento dos chorumes, as menores emissões de amoníaco foram registadas no material proveniente dos animais que ingeriram a dieta **N**.

Para reduzir as perdas por lixiviação quando se aplicar chorumes deve-se evitar aplicar adubação mineral em fundo.

Os resultados obtidos sugerem a possibilidade de contaminação dos solos e águas dos talhões tratados com chorumes com microrganismos de origem fecal, especialmente nos dias subsequentes à sua aplicação.

Bibliografia

- Alef, K. & Nannipieri, P., 1998. *Methods in applied soil microbiology and biochemistry*. London, Academic Press, 2nd edition.
- Barros, L.S.S., Amaral, L.A. & Júnior, J.L., 2003. Ocorrência das formas de azoto nas águas residuais de suinicultura e em três tipos de solos. *RPCV*, **98**, 548 : 197-206.
- Calouro, F., 2005. Actividade Agrícola e Ambiente. In (SPI) Sociedade Portuguesa de Inovação (ed) *Agricultura e Ambiente*.
- Camiña, F., Trasar-Cepeda, C., Gil-Sotres, F. & Leirós, C., 1998. Measurement of dehydrogenase activity in acid soils rich in organic matter. *Soil Biol. Biochem.* **30**(8/9): 1005-1011.
- Carranca, C., 2000. *Principais processos do ciclo do azoto numa agricultura sustentável. Avaliação através do marcador ¹⁵N*. Publicação INIA. EAN, Oeiras
- FAO, 2004, www.faostat.org/faostat/collections?subset=agriculture (última actualização em Fevereiro de 2004).
- Ferguson, N.S., Gates, R.S., Taraba, J.L., Cantor, A.H., Pescatore, A.J., Ford, M.J. & Burnham, D.J., 1998. The effect of dietary crude protein on growth, ammonia concentration, and litter composition in broilers. *Poult. Sci.* **77**: 1481-1487.
- Ferrero, G. & L'Hermite, P., 1985. Composting- progress to date in the European Economic Community and prospects for the future, p 3-10, In J. K. R. Gasser; (ed) *Composting of agricultural and other wastes*. Elsevier Applied Science Publishers.
- Gonçalves, M.S., 2005. Gestão de Resíduos Orgânicos. In (SPI) Sociedade Portuguesa de Inovação (ed) *Agricultura e Ambiente*.
- ISSS-ISRIC-FAO, 1998. *World reference base for soil resources. World Soil Resources Reports* 84. FAO, Rome
- LQARS, 2000, *Manual de Fertilização das Culturas*. Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva, Instituto Nacional de Investigação Agrária, Lisboa.
- Martinez, J. & Peu, P., 2000. Nutrient fluxes from a soil treatment process for pig slurry. *Soil Use and management*, **16**, 100-107
- Mikkelsen, R.L., 2000. Beneficial uses of swine by-products opportunities for the future. In Power, J.F. & Dick, W.A. (eds). *Land Application of Agricultural, Industrial, and Municipal By-Products*. pp 451-480. SSSA Book Series n° 6, SSSA, Wiscosin.
- Neeteson, J.J., 2000. Nitrogen and phosphorus management on Dutch dairy farms: legislation and strategies employed to meet the regulations. *Biol Fertil Soils* **30**: 566-572.
- Portejoie, S., Dourmad, J.Y., Matinez, J. & Lebreton, Y., 2004. Effect of lowering dietary crude protein on nitrogen excretion, manure composition and ammonia emission from fattening pigs. *Livestock Production, Science*, **9**: 145-55
- Santos, J.Q., 1995. *Fertilização e Poluição, Reciclagem agro-florestal de resíduos orgânicos*. Edição do Autor.
- Santos, J.Q., 2001. *Fertilização & Ambiente. Reciclagem agro-florestal de resíduos e efluentes*. Colecção Euroagro 30. Publicações Europa-América, Mem Martins.
- Stanners, D. & Bordeaux, P., 1995. *Europe's environment: The Dobbris assessment*, Copenhaga, European Environment Agency.
- Tabatabai, M.A., 1994. Soil enzymes. In Weaver, R.W., Angle, S., Bottomley, P., Bezdicek, D., Smith, S., Tabatabai, A. & Wollum, A. (eds) *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties*. pp. 775-833. ASA-CSSA-SSSA Publ., Madison, USA.
- Varennes, A. de, 2003. *Produtividade dos solos e Ambiente*. Escolar Editora. Forte da Casa (Potugal).

UTILIZACIÓN DE ALPERUJO Y AZUFRE COMO ENMIENDAS DE SUELOS CONTAMINADOS. EFECTOS SOBRE EL pH Y DISPONIBILIDAD DE METALES PESADOS

Carlos de la Fuente, Rafael Clemente, M. Pilar Bernal

Departamento de Conservación de Suelos y Aguas y Manejo de Residuos Orgánicos.

Centro de Edafología y Biología Aplicada del Segura, CSIC. Campus Universitario de Espinardo, Apartado 164, 30100 Espinardo, Murcia, España. E-mail: rn010@cebas.csic.es.

Use of olive mill solid waste and sulphur as amendments in polluted soils. Effects on pH and heavy metal availability.

Abstract

The bioremediation techniques for metal-polluted soils often include the use of soil amendments for improving soil properties and plant growth. Wastes from the olive oil production process can be used as soil amendments due to their high content of organic matter and low metal concentrations. The aim of this work was to study the effect of olive mill solid waste (alperujo) on the availability of heavy metals in a polluted soil, in relation to the acidic character of the waste. Incubation experiments were run in a calcareous soil amended with alperujo, and with different proportions of elemental sulphur, to determine the effect of decreasing pH on metal solubility. The results indicated that a decrease of soil pH of 0.5 units did not alter the solubility or fractionation of metals. However, the organic matter mineralization of the alperujo was responsible for increases in Zn, Cu, Pb and, particularly, Mn extractability. The redox conditions in the soil treated with alperujo and the oxidation process of its phenolic compounds may be responsible for the Mn changes.

Key words: Sulphur, carbon mineralization, heavy metals, sequential extraction, olive mill solid waste.

Introducción

La contaminación de suelos por residuos mineros presenta problemas específicos; p.ej., la exposición al aire de materiales piríticos puede provocar su oxidación e hidrólisis, produciendo ácido sulfúrico, con el consecuente descenso del pH, y sulfatos metálicos solubles. Todo ello conduce al incremento de metales pesados en la disolución del suelo, incrementando su biodisponibilidad. En los últimos años, han surgido nuevas técnicas biológicas, basadas en el uso de microorganismos y/o plantas, con el fin de recuperar ecosistemas contaminados. La fitorremediación, se basa en el uso combinado de plantas y enmiendas del suelo con el objetivo de disminuir la toxicidad de los contaminantes en el suelo. Las enmiendas buscan acondicionar el suelo a través de una alteración directa de las condiciones químicas, como pH y condiciones redox. Los residuos orgánicos en concreto actúan como fuente de materia orgánica, la cual mejora la fertilidad y la estructura del suelo, favoreciendo todo ello al asentamiento y correcto desarrollo vegetal. Estos factores afectan a la biodisponibilidad de los metales pesados en el suelo. Uno de los residuos agroalimentarios que se usa como enmienda orgánica, es el procedente de la industria extractiva del aceite de oliva o alperujo. En trabajos anteriores se ha podido constatar un incremento en la biodisponibilidad de ciertos metales pesados tras la adición de este residuo (Clemente y col., 2006). En el presente trabajo se pretende diferenciar los efectos de la materia orgánica soluble, presente en el alperujo, con los efectos colaterales que produce en el suelo, como son los cambios de pH en el suelo.

Materiales y métodos

El suelo seleccionado procede de San Ginés de la Jara (Murcia), próximo a la sierra minera de la Unión. Se clasifica como *Xeric Torriorthent* según la taxonomía americana de suelos, con textura franco-arcillosa, calizo (15 % de CaCO_3), de pH 7,8, con 0,63 % de materia orgánica y unas concentraciones totales de metales (mg kg^{-1}) de: 112000 Fe, 5000 Mn, 2058 Zn, 2947 Pb, 24,1 Ni, 29,6 Cu y 3 Cd (Tabla 1). Ilita y caolinita son los componentes mayoritarios de la fracción arcilla (47 %), junto con hematites (Fe_2O_3), que constituye el 12 %. La capacidad tamponante resultó de 391 meq H^+ kg^{-1} para variar el pH en 0,5 unidades. El material orgánico utilizado como enmienda fue el alperujo,

residuo de la industria extractiva del aceite de oliva por el sistema de dos fases, de carácter ácido (pH 5,8) y rico en materia orgánica (93,4 %) y compuestos fenólicos (28,5 g kg⁻¹), con unas concentraciones de metales de (mg kg⁻¹): 397 Fe, 41 Mn, 2,0 Zn, 9,0 Pb, 11,0 Ni, 15 Cu y < 0,5 Cd. Para estudiar el efecto de pH se ensayaron diversas dosis de azufre elemental (p.a. >99,5 %).

Se realizaron incubaciones aeróbicas de dicho suelo, previamente tamizado a 2 mm, al cual se aplicaron diferentes tratamientos. Los tratamientos fueron: control sin enmienda, suelo con alperujo (20 g de alperujo seco por kg de suelo) equivalente a un aumento del 1 % en el contenido de carbono orgánico del suelo, y azufre en tres dosis (g kg⁻¹) 3,14; 4,71 y 6,28 (S1, S2 y S3, respectivamente), equivalentes en cada caso al 100, 150 y 200 % de la cantidad teórica necesaria para disminuir el pH del suelo en 0,5 unidades, considerando para ello su capacidad tamponante.

Se realizaron dos incubaciones paralelas en las mismas condiciones. En una de ellas se determinó el desprendimiento de CO₂, para lo cual se usaron recipientes herméticos de 500 ml de capacidad con 10 g de suelo para el control, 10 g suelo + 0,200 g alperujo para dicho tratamiento, 10 g suelo + 0,0314, 0,0471 y 0,0628 g de azufre en S1, S2 y S3 respectivamente (tres repeticiones por tratamiento). La humedad se ajustó al 60% de la capacidad de retención hídrica del suelo. En el interior se dispuso un vial con 5 ml de NaOH para retener el CO₂. Semanalmente se determinó el CO₂ desprendido mediante valoración con HCl en presencia de un exceso de BaCl₂. La segunda incubación se realizó similarmente, utilizando un peso de suelo seco de 350 g y las equivalentes dosis de alperujo y azufre. En ella se realizaron medidas semanales del pH y concentración de sulfatos, determinando el fraccionamiento de los metales pesados (Cu, Zn, Mn, Ni, Fe y Pb) tras 2 y 56 días de incubación. Todos los recipientes se colocaron en un incubador a 26 °C en oscuridad durante todo el proceso. El pH de los suelos se midió en pasta saturada, la concentración de sulfatos se determinó mediante cromatografía iónica HPLC sobre extracto acuoso del suelo (1:20). El análisis de metales pesados se realizó mediante absorción atómica tras extracción secuencial (McGrath y Cegarra, 1992) en 4 etapas: 1) CaCl₂ 0,1 M, fracción de metales en la disolución del suelo y ligada al complejo de cambio 2) NaOH 0,5 M, metales asociados a la materia orgánica 3) Na₂-EDTA 0,05 M, principalmente metales asociados a carbonatos, y 4) digestión con *aqua regia*, fracción residual de metales.

Resultados y discusión

Evolución de CO₂ y pH

El desprendimiento de CO₂ en el suelo control y suelo tratado con alperujo indica el proceso de mineralización de la materia orgánica. Se observó una mineralización de C mucho mas intensa en el suelo con alperujo que en el control (fig. 1a), siendo de 558 y 2335 mg C kg⁻¹ en control y alperujo tras 56 días de incubación. El proceso se ajusta a un modelo cinético de primer orden, en el cual la velocidad de mineralización depende de la concentración de C mineralizable, y expresado mediante la ecuación: $C_m = C_0 (1 - e^{-kt})$, siendo C_m el C mineralizado al tiempo t (mg C kg⁻¹), C_0 el C potencialmente mineralizable (mg C kg⁻¹), y k la constante de velocidad (día⁻¹). Así C_0 en el suelo tratado con alperujo fue muy superior al suelo control (fig. 1a) mostrando la degradación de la materia orgánica procedente del alperujo, con un valor de k ligeramente superior al control. Calculando la proporción de C_m procedente del alperujo, como la diferencia entre dicho tratamiento y el control, se estimó que el 14,8 % del C orgánico del alperujo se mineralizó en 56 días de incubación. Este valor está comprendido en el intervalo encontrado por Riffaldi y col. (1997) de 6,6-22,7 % C para el lodo de alpechín en distintos suelos tras 21 días de incubación.

En este tratamiento no se encontraron diferencias significativas en los valores de pH con el suelo control, debido probablemente a la alta capacidad tamponante de este suelo. Nogales y col. (1997) encontraron que el pH de un suelo calizo disminuyó en 0,6 unidades tras el uso de alpechín como agente acidificante, mientras que según Romero y col. (2005) el alperujo disminuyó 0,2 unidades el pH de escorias mineras. Sin embargo, el S elemental mostró claramente su efecto acidificante en el suelo, debido a su oxidación a sulfatos. Así el pH del suelo disminuyó en todos los tratamientos con S (S1, S2 y S3, fig. 1d) desde los primeros días de incubación y en la dosis S3 se alcanzaron 0,5 unidades de disminución. El desprendimiento de CO₂ demuestra la mineralización de C orgánico en el suelo control y la progresiva destrucción de carbonatos en los suelos con S (fig. 1c) como consecuencia de que la oxidación de S es un proceso acidificante. Hasta 21 días de incubación el desprendimiento de CO₂ fue

similar en todos los tratamientos con S, y superior al control, pero a partir de 28 días el desprendimiento de CO₂ fue proporcional a la dosis de S añadida ($r = 0,992$, $P < 0,01$). Wainwright y col. (1986) encontraron una dinámica similar en el pH del suelo tratado con S (al 1%), con los mayores descensos a partir de 3 semanas de incubación, coincidiendo con un gran aumento en la formación de sulfatos. Sin embargo, la alta dosis aplicada de S llevó a obtener descensos más acusados de pH (4 unidades en 5 semanas).

Se determinó la concentración de SO₄²⁻ en los suelos, encontrándose 31, 4786, 5841 y 6762 mg SO₄²⁻ por kg de suelo, en los tratamientos control, S1, S2 y S3, respectivamente tras 84 días de incubación. Considerando la cantidad de S aplicada en cada tratamiento, se calculó la proporción de S oxidado a SO₄²⁻, lo que indica la eficacia de la reacción de oxidación. Los resultados obtenidos arrojan unos resultados al final de la incubación del 51 %, 41 % y 36 % de eficacia en la oxidación de S. Wainwright y col. (1986) observó unas eficacias para la misma reacción del 38 %, valores muy similares a los encontrados en el presente trabajo para las dosis más altas (S2 y S3), siendo ligeramente superior el valor de eficacia para la dosis menor (S1). Según Owen y col. (1999) el efecto de S en el pH del suelo se reduce proporcionalmente cuando se aumenta la proporción de S, principalmente si se supera la aplicación de 8 t ha⁻¹. Además, la eficacia de S para disminuir el pH depende de las características del suelo, como la capacidad tamponante, el pH inicial, el pH final que se pretende conseguir, y el contenido de CaCO₃, existiendo una relación inversa entre descenso de pH y concentración de CaCO₃.

Metales pesados

La adición de alperujo al suelo aumentó la concentración de Zn extraíble con EDTA tras dos y 56 días de incubación; sin embargo, estas concentraciones disminuyeron significativamente tras 56 días de incubación (fig. 2). Esta fracción se considera principalmente la fracción de metales ligados a carbonatos y que pueden ser asimilados por las plantas mediante quelatación. La formación de CO₂ asociada a la alta mineralización de la materia orgánica producida en los primeros días (fig. 1a) pudo provocar la retención de Zn en la fracción carbonatos. Sin embargo, con el tiempo de incubación se redujo la formación de CO₂ por mineralización, y por tanto la concentración de Zn ligada a carbonatos en ambos tratamientos. El Cu aumentó su concentración extraíble en EDTA en el tratamiento con alperujo tras 2 y 56 días (fig. 2). En este suelo la concentración de Cu no es alta (Tabla 1) por lo que la cantidad aportada por el alperujo, aunque baja, puede tener un efecto significativo en el suelo. Además, la presencia de fenoles en el alperujo pudo favorecer la solubilidad de Cu mediante su quelatación, ya que estos grupos funcionales se ha comprobado que fácilmente forman quelatos con Cu²⁺ (Borges y col., 2005). En el Ni no se observaron efectos significativos en el suelo por el tratamiento con alperujo. En cambio, la concentración de Pb extraíble con EDTA aumentó significativamente en el suelo tratado con alperujo tras dos días de incubación, igualándose los valores tras 56 días (fig. 2). Los efectos más destacados en el Fe ocurrieron tras dos días de incubación, disminuyendo los valores por la adición de alperujo (fig. 2).

Los resultados más interesantes sucedieron en el Mn. En este caso la adición de alperujo incrementó significativamente la concentración de Mn soluble y de cambio (extraíble con CaCl₂) en el suelo tras dos días, pero los valores disminuyeron a los 56 días de incubación (fig. 2). Los valores extraíbles en EDTA también resultaron superiores en el tratamiento con alperujo que en el suelo control, efecto que se apreció a ambos tiempos de incubación. Nogales y col. (1997) encontraron aumentos en la concentración de Mn disponible en el suelo por la adición de alperujo, que asociaron al carácter ácido del residuo que disminuyó el pH del suelo.

Los tratamientos con S elemental no modificaron la distribución de los metales Zn, Pb, Cu, Ni y Fe en el suelo. Únicamente existieron diferencias significativas en la concentración de Mn extraíble con EDTA, siendo los valores en los tratamientos con S superiores al control, presentando los valores mayores la dosis más baja (S1). Por lo tanto, la disminución del pH no provocó cambio alguno en la disponibilidad de metales en este suelo. Kaplan y col. (2005) tampoco encontraron diferencias en la concentración de metales (Ni, Co y Cd) disponible en un suelo calizo por la adición de 0,5 a 1,5 t ha⁻¹ de S elemental, aunque el pH del suelo no fue estudiado.

Clemente y col. (2006) encontraron incrementos en la concentración de Mn soluble en un suelo calizo contaminado, tras la aplicación de alperujo como enmienda orgánica en condiciones de campo, aumentando también la concentración de Mn en las plantas. Conjuntamente encontraron descensos en el pH (0,6 unidades), por lo que ambos fenómenos podrían estar relacionados. En cambio, en el presente

trabajo se ha observado que la modificación de 0,5 unidades de pH no altera la solubilidad de metales, incluido Mn, en ausencia de alperujo. Además, la adición de alperujo no produjo cambios significativos en el pH del suelo. Por lo tanto, el aumento de solubilidad de Mn inmediatamente después de su adición al suelo debe asociarse a otros mecanismos. Cambios en el potencial redox del suelo tratado con alperujo, rico en compuestos fenólicos, pueden ser responsables del aumento de solubilidad de Mn, ya que varios estudios han confirmado la oxidación de compuestos fenólicos en la superficie de óxidos de Fe y Mn vía transferencia de electrones (Hue y col., 2001; McBride, 1987; Stone y Morgan, 1984). Esta oxidación libera Fe^{2+} y Mn^{2+} a la disolución del suelo, el Fe^{2+} es oxidado rápidamente por O_2 , por lo que el Fe (III) actúa como catalizador de la reacción. La presencia de hematites en el suelo debe ayudar esta oxidación catalítica, debido a que puede absorber químicamente oxígeno molecular (McBride, 1987). Debido a que la oxidación de Mn^{2+} es lenta, se liberan altos niveles de Mn^{2+} soluble mediante este proceso de oxidación (McBride, 1987). Por lo tanto, el alperujo favorece la solubilidad de Mn, debido a la reducción de los óxidos de Mn durante la degradación de los compuestos fenólicos presentes en el alperujo.

Tabla 1. Extracción secuencial de metales ($mg\ kg^{-1}$) en el suelo con distintos tratamientos de azufre elemental tras 56 días de incubación.

Tratamiento	Zn				Pb				Cu			
	CaCl ₂	NaOH	EDTA	Resid	CaCl ₂	NaOH	EDTA	Resid	CaCl ₂	NaOH	EDTA	Resid
Control	0,4	3,0	58	2391	0,0	13,1	554	1334	0,0	2,8	1,8	32
S1	0,3	3,0	62	2344	1,8	14,0	656	1765	0,0	2,7	1,8	36
S2	0,3	3,2	60	2478	0,0	14,3	620	2001	0,0	2,6	1,6	32
S3	0,3	3,4	61	2560	0,8	15,3	630	1891	0,0	2,4	1,5	35
ANOVA	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS

Tratamiento	Ni				Fe				Mn			
	CaCl ₂	NaOH	EDTA	Resid	CaCl ₂	NaOH	EDTA	Resid	CaCl ₂	NaOH	EDTA	Resid
Control	0,0	0,3	0,0	27	0,0	13,1	364	98549 ^b	0,0	0,2	207 ^c	4270 ^c
S1	0,0	0,3	0,0	32	0,0	5,6	431	10270 ^{ab}	0,0	0,2	315 ^a	5285 ^b
S2	0,0	0,3	0,0	34	0,0	7,4	571	107024 ^a	0,0	0,3	237 ^{bc}	6048 ^a
S3	0,0	0,3	0,0	35	0,0	7,5	436	107698 ^a	0,0	0,3	261 ^b	5300 ^b
ANOVA	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	*	NS	NS	**	***

*, ** y ***: significativo a $P < 0,05$, $0,01$ y $0,001$ respectivamente; NS: no significativo. Valores seguidos de la misma letra no difieren significativamente según el test de Waller-Duncan a $P < 0,05$.

Figura 1. Desprendimiento de CO_2 (a) y evolución del pH (b) en el suelo control y tratado con alperujo (suelo+A), y desprendimiento de CO_2 (c) y evolución de pH (d) en el suelo control y con distintas proporciones de azufre elemental (S1: 3,14, S2:4,71 y S3: 6,28 g S kg^{-1} suelo).

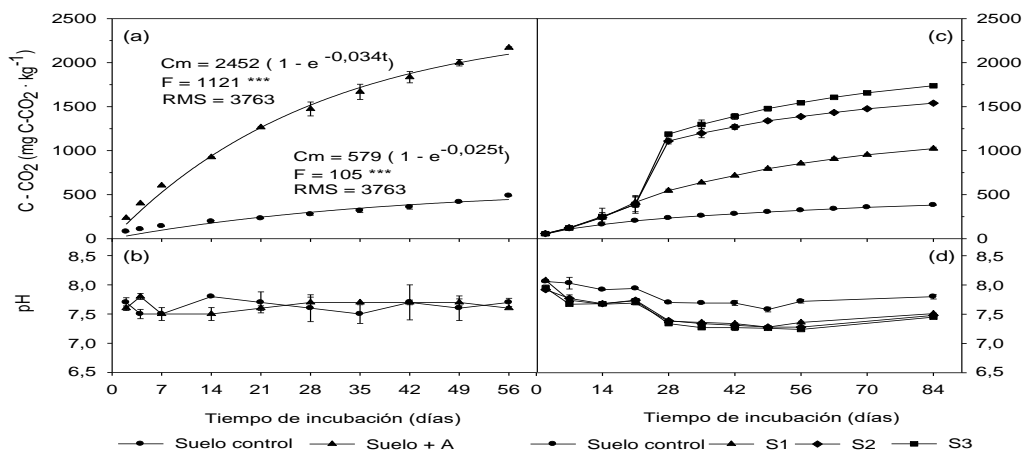
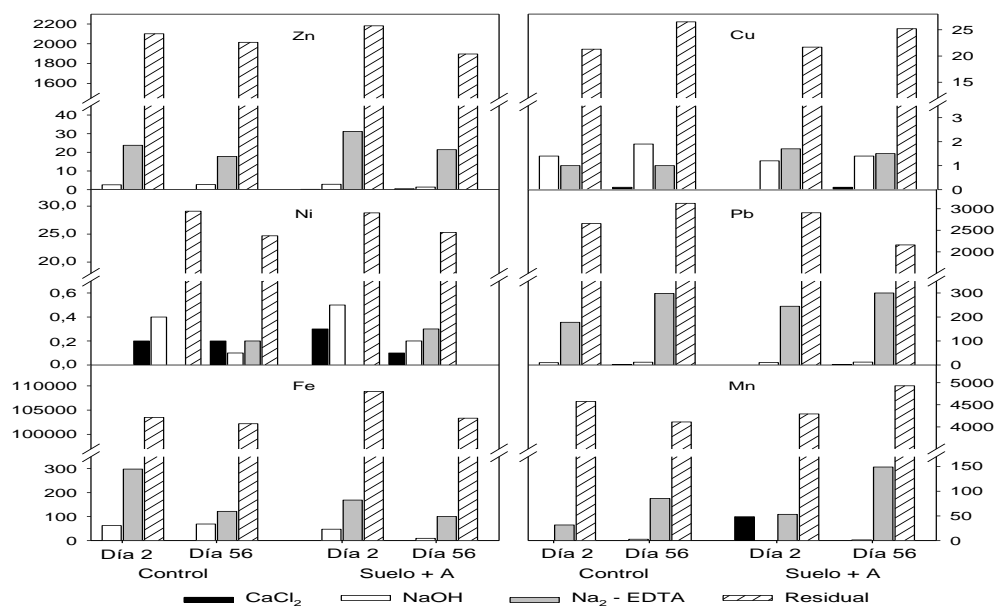


Figura 2. Extracción secuencial de metales (mg kg^{-1}) en el suelo control y suelo tratado con alperujo (suelo+A) tras 2 y 56 días de incubación.



Bibliografía

- Borges, F., Guimaraes, C., Lima, J.L.F.C., Pinto, I., Reis, S. 2005. Potentiometric studies on the complexation of copper(II) by phenolic acids as discrete ligand models of humic substances. *Talanta* 66, 670-673.
- Clemente, R., Paredes, C., Bernal, M.P. 2006. A field experiment investigating the effects of olive husk and cow manure on heavy metal availability in a contaminated calcareous soil. *Agric. Ecosyst. Environ.* (en prensa).
- Hue, N.V., Vega, S., Silva, J.A. 2001. Manganese toxicity in a Hawaiian Oxisol affected by soil pH and organic amendments. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65, 153-160.
- Kaplan, M., Orman, S., Kadar, I., Koncz, J. 2005. Heavy metal accumulation in calcareous soil and sorghum plants after addition of sulphur-containing waste as a soil amendment in Turkey. *Agric. Ecosyst. Environ.* 111, 41-46.
- McBride, M. 1987. Adsorption and oxidation of phenolic compounds by iron and manganese oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51, 1466-1472.
- McGrath, S.P., Cegarra, J. 1992. Chemical extractability of heavy metals during and after long-term applications of sewage sludge to soil. *J. Soil Sci.* 43, 313-321.
- Nogales, R., Gallardo-Lara, F., Benitez, E., Soto, J., Hervas, D., Polo, A. 1997. Metal extractability and availability in a soil after heavy metal application of either nickel or lead in different forms. *Water Air Soil Pollut.* 94, 33-44.
- Owen, K.M., Marrs, R.H., Snow, C.S.R., Evans, C.E. 1999. Soil acidification – the use of sulphur and acidic plant materials to acidify arable soils for the recreation of heathland and acidic grassland at Minsmere, UK. *Biol. Conservation* 87, 105-121.
- Riffaldi, R., Levi-Minzi, R., Saviozzi, A., Viti, G. 1997. Carbon mineralization potential of soils amended with sludge from olive processing. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 58, 30-37.
- Romero, E., Benítez, E., Nogales, R. 2005. Suitability of wastes from olive-oil industry for initial reclamation of a Pb/Zn mine tailing. *Water Air Soil Pollut.* 165, 153-165.
- Stone, A.T., Morgan, J.J. 1984. Reduction and dissolution of manganese(III) and manganese(IV) oxides by organics. 1. Reaction with hydroquinone. *Environ. Sci. Technol.* 18, 450-456.
- Wainwright, M., Nevell, W., Grayston, S.J. 1986. Effects of organic matter on sulphur oxidation in soil and influence of sulphur oxidation on soil nitrification. *Plant & Soil* 96, 369-376.

UTILIZACIÓN DE SUBPRODUCTOS DE LA OBTENCIÓN DE AZÚCAR EN LA CORRECCIÓN DE LA CLOROSIS FÉRRICA DE PLANTAS

A. de Santiago y A. Delgado

Dpto Cc.Agroforestales. E.U.I.T.A. Univ. Sevilla, Ctra Utrera km1. Sevilla 41013 (España).

<ana_de_santiago@hotmail.com>

Using sugar industry by-products to correct iron chlorosis in plants

Abstract

Iron deficiency chlorosis is a frequent nutritional disorder related to calcareous soils. Preventing iron chlorosis in plants cultivated on calcareous soils usually involves the use of Fe-chelates, which are *expensive products without residual effect. The main objective of this work was to develop new methods to prevent iron chlorosis based on the use of economical Fe sources mixed with organic matter obtained from agro-industrial residues (sugar vinasses).*

*A completely randomised experiment involving 2 factors (Fe source – Fe chelates, vivianite and ferrous sulphate - and vinasses rate) and four replications was performed using white lupin (*Lupinus albus L.*) as sensitive crop and calcareous sand as growing media.*

Vivianite was more effective than ferrous sulphate preventing iron chlorosis in white lupins. Although vivianite provide lower chlorophyll contents than Fe-chelate, the dry matter production was not significantly different in both cases. Organic matter applied as dialyzed sugar vinasses significantly increased dry matter production and chlorophyll content in plants. This effect seems to be related to an increase in Fe availability as measured by DTPA extraction.

Key words: *Iron deficiency, sugar vinasses, organic carbon.*

Introducción

La clorosis férrica representa uno de los mayores problemas nutricionales de los cultivos en suelos calcáreos, abundantes no solo en nuestro país sino en todas las regiones de clima árido y semiárido del mundo. Este problema, que se identifica por un amarilleamiento internervial de las hojas jóvenes, provoca importantes disminuciones en la producción y la calidad del producto, particularmente en cultivos perennes (Tagliavini y Rombolá, 2001). Las plantas cultivadas difieren en su susceptibilidad a las deficiencias de Fe, dependiendo de los mecanismos de adquisición de dicho nutriente, en especial de la capacidad para secretar compuestos que formen complejos con el hierro (Fe) en el suelo (Marschner *et al.*, 1986; Ma *et al.*, 2003).

Las razones para una baja disponibilidad de Fe en suelos calcáreos se pueden asociar a (i) una solubilidad extremadamente baja del Fe en el suelo que está esencialmente en forma de Fe (III) (Mengel, 1994) y (ii) una absorción reducida en el simplasto que puede estar asociada al pH del apoplasto (Brand *et al.*, 2000), y que puede estar condicionada por una alta concentración de bicarbonato en suelos calcáreos (Mengel, 1994). Los últimos trabajos que han estudiado la relación de la clorosis férrica con las propiedades de los suelos calizos ponen de manifiesto que el contenido en óxidos de Fe de baja cristalinidad es particularmente importante explicando la disponibilidad de Fe en diversos cultivos como soja, garbanzo, girasol, melocotonero y olivo (Loeppert y Hallmark 1985; del Campillo y Torrent, 1992; Benítez *et al.*, 2002).

La corrección y prevención de la clorosis férrica en plantas cultivadas en suelos calizos es relativamente difícil y costosa, y a menudo con pobres resultados. Los quelatos de Fe (esencialmente quelatos de Fe (III) de ácidos poliaminocarboxílicos con grupos fenólicos) parecen ser muy efectivos en la corrección de la clorosis férrica en plantas cultivadas en suelos calcáreos (Sakal *et al.*, 1982). En cultivos anuales las aplicaciones al suelo son caras pero muy efectivas (Alvárez-Fernández *et al.*, 2005). Presentan sin embargo importantes limitaciones para su uso: son productos de elevado precio, no son fotoestables y tienen escaso poder residual debido a su alta solubilidad (son necesarias varias aplicaciones cada campaña).

Las alternativas con eficiencia probada al uso de quelatos son de dos tipos: (i) inyecciones de disoluciones de sulfato ferroso al tronco y (ii) aplicación de sales de Fe (II) al suelo, como el sulfato

ferroso (Godsey *et al.*, 2003) o suspensiones de vivianita (fosfato ferroso) (Eynard *et al.*, 1992; Rosado *et al.*, 2002). La materia orgánica puede tener un papel importante en la corrección de la clorosis férrica, ya que existen evidencias del incremento en la disponibilidad de Fe debido a la presencia de compuestos orgánicos en el suelo. Compuestos secretados por las raíces (fitosideróforos) acomplejan hierro incrementando su absorción y favoreciendo la disolución de los óxidos de Fe. También se ha observado que las sustancias húmicas naturales presentes en el suelo incrementan la disponibilidad de Fe para las plantas (Pinton *et al.*, 1999; Cesco *et al.*, 2002). En suelos calcáreos, la presencia de sustancias húmicas y la acomplejación de hierro con estas sustancias contribuye a suplir la deficiencia de Fe en las plantas (Marschner *et al.*, 1986; Bienfait, 1988).

El desarrollo de métodos de control efectivo y económico de la clorosis férrica de las plantas contribuiría a incrementar la viabilidad de cultivos sensibles al problema. La aplicación de materia orgánica junto con fuentes de Fe podría incrementar la eficiencia de estas fuentes en el control de la clorosis férrica. El objetivo fundamental del presente trabajo es el estudio del efecto que tiene la aplicación de materia orgánica en forma de vinazas de azucarera dializadas en la corrección de la clorosis férrica por sales de Fe (vivianita y sulfato ferroso).

Materiales y Métodos

El experimento se llevó a cabo utilizando altramuz blanco (*Lupinus albus.L*) que presenta sensibilidad a la clorosis férrica en suelos calcáreos (Kerley., *et al* 2001). El medio de cultivo utilizado fue arena calcárea, procedente de cantera, con un 65 % (p/p) de carbonatos activos (Drouineaux, 1942). El cultivo se hizo en macetas de 1.5 L, en las que se dispuso 1.3 kg de arena calcárea. Las semillas se germinaron en semillero con perlita, trasplantándose a las macetas con 4 hojas verdaderas.

Se planteó un ensayo completamente al azar con dos factores (fuente de hierro y dosis de C orgánico aplicado como vinazas de azucarera) y 4 repeticiones para cada tratamiento. Las fuentes de hierro fueron: Testigo (sin aplicación de Fe), EDDHA-Fe (Quelato de Fe (III), testigo con Fe), sulfato ferroso y vivianita (fosfato de Fe). Estas últimas sales se añadieron al medio de cultivo en dosis que aportaron 0.36 g Fe kg⁻¹. Los nutrientes se añadieron en el agua de riego (disolución de Hoagland sin Fe, 100 mL cada dos días). El quelato de Fe comercial (Fe-EDDHA) se aportó con la disolución nutritiva (10 µM Fe). Para cada fuente de hierro se aplicaron cuatro dosis de materia orgánica en forma de vinazas de azucarera dializadas (0, 0,1, 0,4 y 1 g de C orgánico por kg de medio de cultivo).

Las vinazas son un subproducto líquido de la industria azucarera con una alta conductividad eléctrica (32 dS m⁻¹). La conductividad eléctrica se rebajó a 0.8 dS m⁻¹ mediante diálisis con membranas de diálisis tipo DO530 (*Dialysis tubing, hight retention*), cuyo tamaño de poro es de 12000-14000 Da. Así eliminamos la mayor parte de las sales, reteniendo básicamente ácidos húmicos. El pH de la disolución resultante fue 6.3. El contenido en carbono orgánico fue de 4.5g L⁻¹ del preparado.

El experimento se realizó en cámara de crecimiento durante 21 días tras el trasplante a una temperatura de 25° y a una humedad del 45%. Las plantas se sometieron a un fotoperíodo de 14 horas día/ 10horas noche. Se midió la clorofila mediante un *Chlorophillmeter Minolta SPAD-502* (Osaka, Japón) a las 2 semanas del cultivo, y al final de éste. También se obtuvo la materia seca producida por las plantas al final del cultivo y se midió la concentración de Fe total en la parte aérea de las plantas.

Resultados y discusión

La fuente de hierro utilizada tuvo un efecto muy significativo ($P < 0.001$) sobre la materia seca de la parte aérea acumulada por el cultivo, sobre el contenido en clorofila al final del cultivo (SPAD FINAL) y también en la concentración de hierro total medido en la parte aérea de las plantas. El tratamiento que, en términos generales, dio lugar a los mejores resultados fue el quelato, aunque no promovió mayor acumulación de materia seca que la vivianita. Ésta fue claramente superior a la aplicación de sulfato ferroso para evitar la incidencia de la clorosis férrica en el altramuz (Tabla 1).

El tratamiento que indujo un mayor contenido en hierro total en las plantas fue el testigo sin hierro, sin que esto se tradujera, como se ha comentado anteriormente, en producciones de materia seca o clorofila superiores a los otros tratamientos. Este hecho pone de manifiesto que la concentración de hierro total en las plantas no es un parámetro adecuado para estudiar la incidencia de la clorosis férrica,

como ya indicaran en otros trabajos anteriores Olsen y Brown (1981), y Samir y Soliman (1998).

En cuanto al estudio del medio de cultivo, fue muy significativo sobre la estimación del Fe asimilable en el suelo tras el cultivo (extraíble con DTPA) y sobre el hierro extraíble con pirofosfato (Tabla 1). La vivianita dio lugar a contenidos mucho más elevados de hierro extraíble con pirofosfato que el sulfato ferroso. Esto hace suponer que la extracción con pirofosfato debe liberar, además de hierro asociado a la materia orgánica, hierro asociado a óxidos de muy baja cristalinidad que son los que predominantemente se forman a partir de la vivianita (del Campillo y Torrent, 1992). Esto puede contribuir a explicar el mejor efecto de la vivianita sobre el sulfato ferroso previniendo la incidencia de la clorosis férrica.

La aplicación de materia orgánica en forma de vinazas de azucarera dializadas no tuvo efecto significativo sobre la acumulación de materia seca ni sobre el hierro total medido en planta (parte aérea). En cambio, sí tuvo un efecto significativo en el contenido en clorofila de las plantas de altramuza a las dos primeras semanas de cultivo, siendo el contenido en clorofila significativamente más alto cuando se aplicó la dosis más alta del dializado de vinazas (Tabla 2).

El efecto que produce en las plantas la aplicación de materia orgánica puede explicarse por una mayor disponibilidad del hierro para éstas: cuando analizamos el efecto de la fuente de Fe aplicado sobre el índice de disponibilidad de Fe en suelo (hierro extraíble con DTPA) vemos que éste se incrementa cuando aumentamos desde 0 hasta 1g la dosis de C orgánico aplicado en forma de vinazas (Tabla 2). Este efecto es aún más claro cuando se mide el Fe extraíble con pirofosfato.

Cuando la fuente de hierro fue la vivianita, no hubo efecto de la aplicación de materia orgánica aumentando las cantidades de hierro extraídas, incluso a dosis altas de C orgánico se dio un descenso de éstas (Figura 1). El efecto de la aplicación de vinazas fue muy significativo cuando el Fe se aplicó como sulfato ferroso (Figura 1).

Tabla 1. Efecto de la fuente de Fe sobre las variables estudiadas en planta y medio calcáreo

Tratamientos	M. S.	SPAD FINAL	Fe-total p. aérea	Extracción con	
	p. aérea			DTPA	Pirofosfato
	g peso seco	Uds SPAD	mgFe kg ⁻¹ p.s.	mgFe kg ⁻¹ suelo	mgFe kg ⁻¹ suelo
T. sin Fe	0,42b	4d	29a	0,53c	5c
FeSO ₄	0,45b	15c	17c	15a	75b
Vivianita	0,54a	27b	19c	12b	249a
EDDHA-Fe	0,50a	36a	24b	0,59c	3c

Valores seguidos de la misma letra en la misma columna no difieren significativamente ($P < 0,05$), según la prueba de Tuckey. M.S.: Masa seca. p. aérea: parte aérea. P.s.: Peso seco. SPAD FINAL: clorofila medida al final del ensayo.

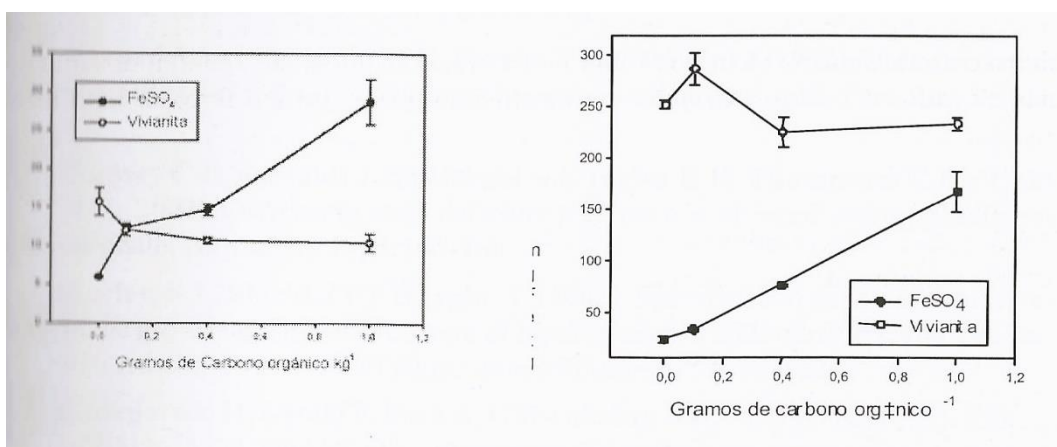
El efecto con pirofosfato parece corresponderse mejor con las diferencias en las medidas de clorofila, siempre se extrae más del medio de cultivo cuando se aplica vivianita. Esto induce a pensar que el pirofosfato extrae hierro de muy baja cristalinidad, ya que hay una tendencia mayor a que precipiten estas formas a partir de la vivianita que a partir del sulfato ferroso. Esto puede ser explicado por el efecto que el fosfato presente en la vivianita tiene sobre la formación de los cristales de óxidos de hierro (del Campillo y Torrent, 1992). Si uno de los posibles efectos de la materia orgánica es la inhibición de la cristalización de óxidos de Fe, esto puede explicar también la ausencia de efecto de la materia orgánica en el Fe extraíble con DTPA o pirofosfato cuando la fuente de Fe era la vivianita, ya que en este caso esta inhibición ya se da por el fosfato presente en dicha sal.

Tabla 2. Efecto de la materia orgánica aportada sobre las variables estudiadas

Tratamientos	M.s. p.aérea	SPAD 2	Extracción con DTPA	Extracción con Pirofosfato
g C orgánico	g peso seco	Uds. SPAD	mgFe kg ⁻¹ suelo	mgFe kg ⁻¹ suelo
0	0,50a	27b	11b	138c
0,1	0,49ab	28b	12b	151bc
0,4	0,48ab	28b	13b	160b
1	0,45b	36a	20a	201a

Valores seguidos de la misma letra en la misma columna no difieren significativamente ($P < 0,05$), según el test de Tuckey. M.s p.aérea: Masa seca parte aérea. SPAD 2: Clorofila medida la segunda semana del cultivo.

Figura 1. Efectos de dosis crecientes de C orgánico añadido en forma de vinazas de azucarera y de diferentes fuentes de Fe (FeSO_4 y Vivianita a razón de 1g kg^{-1} suelo) sobre la extracción con DTPA en el medio (1a) y sobre la extracción con pirofosfato (1b). (las barras de error indican $\pm 2\text{SD}$ en cada caso).



Conclusiones.

La vivianita se mostró más efectiva que el sulfato ferroso en la prevención de la clorosis férrica. Aunque la vivianita dio lugar a menores contenidos en clorofila que el quelato de Fe, la producción de materia seca no fue significativamente distinta. La aplicación de materia orgánica en forma de vinazas dializadas incrementó la producción de materia seca y el contenido en clorofila. Este efecto está asociado a una mayor disponibilidad del hierro aplicado en el medio de cultivo.

Bibliografía

- Álvarez-Fernández, A, García-Marco, S, Lucena, J.J (2005). Evaluation of synthetic iron(III)-chelates (EDDHA/Fe³⁺, EDDHMA/Fe³⁺ and the novel EDDHSA/Fe³⁺) to correct iron chlorosis. *Europ. J. Agronomy* 22:119–130.
- Benítez M L, Pedrajas V M, del Campillo M C and Torrent J 2002. Iron chlorosis in olive in relation to soil properties. *Nutr. Cycl. Agroecosystems* 62:47-52.
- Bienfait H F. (1988). Mechanisms in Fe- efficiency reactions of higher plants. *J. Plant Nutr.* 11:605-629.
- Brand J.D, Tang C, y Graham R.D (2000). The effect of soil moisture on the tolerance of Lupinus

- pilosus genotypes to a calcareous soil. *Plant and Soil* 219:267-271.
- Cesco S, Nikolic M, Römheld V, Varanini Z y Pinton R (2002).** Uptake of ⁵⁹Fe from soluble ⁵⁹Fe-humate complexes by cucumber and barley plants. *Plant & Soil* 241: 121-128.
- del Campillo, M.C. y Torrent, J. (1992).** Predicting the incidence of iron chlorosis in calcareous soils of southern Spain. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*. 23:399-416.
- Droineaux G. (1942).** Dosage rapide du calcaire actif du. *Sol. Nouvelles données sur la répartition de la nature des fractions calcaires*. *Ann. Agron.* 12:411-450.
- Dyanand S y Sinha M.K (1980).** Kinetics of Fe-EDTA reactions in calcareous soils. *J. Indian Soc. Soil Sci.* 28:429-435.
- Eynard A, del Campillo M C, Barrón V and Torrent J (1992).** Use of vivianite (Fe₃ (PO)₂·8H₂O) to prevent iron chlorosis in calcareous soils. *Fert. Res.* 31:61-67.
- Godsey C B, Schmidt J P, Schlegel A J, Taylor R K, Thompson C R y Gehl R J. 2003.** Correcting iron deficiency in corn with seed row-applied iron sulphate. *Agronomy J.* 95:160-166
- Kerley, S J., Shield, I F y Huyghe, C (2001).** Specifics and genotypic variation in the growth and nutrient content of lupin species in soils of neutral and alkaline pH. *Australian Journal of Agricultural Research*. 52: 93-102.
- Kosegarten H, Grolig F, Esch A, Glüsenkamp KH, Mengel K. (1999).** Effects of NH₄^c, NO₃⁻ and HCO₃⁻ on apoplast pH in the outer cortex of root zones of maize as measured by fluorescence ratio of fluorescein boronic acid. *Planta* 209:444-452.
- Loeppert, R.H. y Hallmark, C.T. (1985).** Indigenous soil properties influencing the availability of iron in calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49:597-603.
- Ma J.F, Ueno H, Ueno D, Rombolá A.D e Iwashita T. (2003).** Characterization of phyto-siderophore secretion under Fe deficiency stress in *Festuca rubra*. *Plant & Soil* 256: 131-137.
- Marschner H, Römheld V and Kissel M. (1986).** Different strategies in higher plants in mobilization and uptake of iron. *J. Plant Nutr.* 9, 695-713.
- Mengel, K(1994).** Iron availability in plant tissues – iron chlorosis on calcareous soils. In: Abadia J (ed) *Iron nutrition in soils and plants*. Kluwer, Dordrecht, pp 389-396.
- Nikolic M y Römheld V (2002).** Does high carbonate supply to roots change availability of iron in the leaf apoplast? *Plant & Soil*.241: 67-74.
- Olsen R.A. y Brown J.C. (1981).** Light-induced reduction of Fe³⁺ as related to causes of chlorosis in cotton. *J. Plant Nutr.* 3: 767-787.
- Parfitt R.L. y Childs C.W (1988).** Estimation of forms of Fe and Al: a review and analysis of contrasting soils using dissolution and Moessbauer methods. *Journal Soil Res.* 26:121-144.
- Pinton R., Cesco S., Santi S., Agnolon F. y Varanini, Z. (1999).** Water-extractable humic substances enhance iron deficiency responses by Fe-deficient cucumber plants. *Plant & Soil* 210: 145-157.
- Rosado, R, del Campillo, M.C, Barrón, V y Torrent, J. (2000).** Inyección de Vivianita al suelo para corregir la clorosis férrica en olivo. *Edafología*. Volumen 7-2:57-66.
- Sakal R, Singh B P and Singh A P (1982).** Iron nutrition of rice and maize as influenced by iron carriers and compost application in calcareous soil. *J. Indian Soc. Soil Sci.* 30:190-193.
- Samir S.M. Aly y Soliman M.S. (1998).** Impact of some organic acids on correcting iron chlorosis in two soybean genotypes grown in calcareous soil. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 51: 185-191.
- Tagliavini, M y Rombolá, A.D (2001.)** Iron deficiency and chlorosis in orchard and vineyard ecosystems. *Eur.J. Agron.* 15:71-92.
- Velázquez M, del Campillo M C y Torrent J. 2004.** Temporary flooding increases iron phytoavailability in calcareous, Vertisols and Inceptisols. *Plant & Soil* 266:195-203.

LOS PAÑALES DESECHABLES USADOS: DE UN RESIDUO URBANO A UN RECURSO POTENCIAL

Rosa M. Espinosa-Valdemar⁽¹⁾, Irma Delfín-Alcalá^{(1),(2)}, Sylvie Turpin-Marion⁽¹⁾, Margarita Juárez-Nájera⁽¹⁾, Adriana Cisneros-Ramos⁽¹⁾

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. Sn. Pablo 180, Col. Reynosa, C.P.02200, México, City, México. rmev@correo.azc.uam.mx,

²Universidad Nacional Autónoma de México, FES Iztacala, México. delfin@servidor.unam.mx

Soiled diapers: From urban residue to potential resource.

Abstract

Soiled diapers degradation is slow due to their composition and physical characteristics. Even so, they can be useful to grow mushrooms, produce compost or keep moisture in soils.

Palabras claves: pañales, desechos sólidos urbanos, biodegradación.

Introducción

En México, de acuerdo con el INE (2002), el residuo de pañal desechable representa un promedio a nivel nacional de 6% del total de los residuos sólidos municipales, variando según la zona geográfica, desecho que, sin ser sometido a ningún tratamiento, es depositado en rellenos sanitarios, donde ocupa un volumen importante y acorta el tiempo de vida de los sitios de disposición final. Los componentes de este residuo son materiales sintéticos no biodegradables como el polietileno, el poliestireno y el poliacrilato o, como su componente mayoritario, la celulosa, de muy lenta degradación en ambientes naturales. Con el avance de la tecnología, el pañal ha ido cambiando, por ejemplo, al incorporar el gel superabsorbente se incrementó notablemente la eficiencia para absorber los líquidos, como consecuencia de esto el peso por unidad se redujo con la consecuente disminución del porcentaje de celulosa. Adicionalmente a su composición, representa un problema la manera en que los fabricantes recomiendan que se les “envuelva” al desecharlos, lo que hace que los pañales usados permanezcan en los rellenos sanitarios casi inalterados, durante años.

La Unidad Azcapotzalco de la Universidad Autónoma Metropolitana ha buscado alternativas que contribuyan a solucionar el problema de la acumulación de los pañales desechables en los sitios en los que se disponen. En 1992 inició una línea de investigación dirigida a proponer y ensayar opciones de tratamiento para reducir el volumen de los residuos de pañal desechable. El presente estudio tiene como objetivo proponer opciones de tratamiento para estos residuos sólidos cuyo volumen de generación aumenta año con año. Se proponen alternativas para convertir este desecho en un recurso: cultivar setas, fabricar composta o retener humedad.

Material y Métodos

Experiencia 1

La alternativa más interesante porque convierte al residuo en un recurso, bajo la forma de un alimento con alto contenido proteínico, es someter el pañal desechable a un proceso de biodegradación a través del cultivo del hongo comestible *Pleurotus ostreatus*, organismo con intensa actividad celulolítica y mínimos requerimientos de cultivo. En este procedimiento, el pañal usado es reducido a fragmentos (1996-1999 y 2000-2002) y se le combina con otros desechos que aporten nitrógeno y proporcionen a la mezcla la rigidez necesaria para que en su interior existan cámaras de aire, requisitos necesarios para el cultivo ya que el pañal no aporta ninguno de los dos. Se ajusta el contenido de humedad de la mezcla a 60-70% y se coloca en bolsas de polipropileno. Antes de inocular este sustrato con la “semilla”, se le esteriliza en autoclave. La semilla es micelio de *Pleurotus ostreatus* que se hizo crecer en semilla de trigo. Se han experimentado diferentes formas de acondicionamiento del pañal, entre ellas, reducirlo a fragmentos, eliminar o no eliminar la cubierta plástica, tratarlo por pasteurización o esterilizarlo en autoclave, utilizar pañales con o sin gel (1993). En cuanto a la composición de la

mezcla, se han adicionado a partir de al residuo proporciones variadas de diversos componentes, solos o combinados: paja (2002), pasto (2002), orujo de uva (2000), corona de piña (2002), cascarilla de oleaginosas (2004), residuos de café (2002 y 2004). Después de inoculado, el cultivo se mantuvo en las condiciones recomendadas para las etapas de invasión, fructificación y cosecha durante 70 a 90 días.

Experiencia 2

Otra de las alternativas ensayadas ha sido la incorporación del pañal a mezclas, en diferentes proporciones (10 a 30% en volumen) de residuos de jardinería, para su tratamiento a través de composteo por tres métodos diferentes: pilas aerobias, reactor y vermicomposteo. El acondicionamiento del pañal consistió en molerlo, con todo y el material plástico. Se controlaron las condiciones ambientales de acuerdo con el tipo de proceso, el incremento de temperatura al inicio del proceso de composteo garantiza la destrucción de los posibles patógenos humanos que pudieran estar presentes. Al finalizar el proceso se tamizó la composta obtenida para eliminar el plástico

Experiencia 3

La tercera alternativa en esta línea de investigación surge a partir del cambio en la composición de los pañales debido al incremento en el porcentaje de “material superabsorbente”, se consideró interesante investigar la posibilidad de mejorar la capacidad de retención de agua en un suelo árido por bajo contenido de humedad, intercalando a diferentes profundidades, una capa de pañal (cortado en fragmentos) entre dos capas de suelo con bajo contenido de humedad. Se ha trabajado tanto en experimentos en microescala, como pequeña escala y semipiloto. Para evaluar la eficiencia del proceso se sembraron diferentes semillas de germinación rápida, pero se ha trabajado principalmente con frijol. Se midieron como variables de respuesta, porcentaje de humedad, porcentaje de germinación y, disminución de frecuencia de riego.

Resultados y Discusión

Experiencia 1

Desde los primeros experimentos, realizados en 1993, se encontró que es factible degradar el pañal a través del cultivo de setas. A lo largo de estos años de experimentación se han encontrado cada vez mejores formas de acondicionamiento del sustrato, es importante mencionar que la etapa de cambio tecnológico en los pañales coincidió con esta fase experimental. Independientemente del acondicionamiento del sustrato en todos los casos el mayor porcentaje de reducción de peso ocurre durante la etapa de invasión del micelio y fructificación. Los resultados se muestran en la Figura 1, donde se observa que cada vez ha sido más importante la reducción de peso del pañal, los valores, excepto en 1993, fluctúan entre 72 y 90%. Los valores de la gráfica corresponden a la reducción neta, por lo que el dato del año de 2004 mantiene el mismo valor absoluto si sólo se toman en cuenta los materiales biodegradables. La eficiencia biológica es baja comparada con los sustratos agroindustriales convencionales (mínimo 100%) y muestra fluctuaciones amplias, aunque para este estudio el dato es poco importante debido a que la producción de setas no es el objetivo primordial. Los hongos cultivados presentan las mismas características bromatológicas que los que se cultivan en sustratos comerciales. Los altos valores de degradación del sustrato, medido como la reducción de peso, muestran la factibilidad de tratar estos residuos a través del cultivo de *Pleurotus ostreatus*.

Experiencia 2

Reducción de 70% del volumen del residuo en 90, 28 y 90 días respectivamente. Adicionalmente, el proceso permitió obtener una composta cuya calidad es comparable a la obtenida a partir de desechos más convencionales. Los resultados se muestran en el Cuadro 1.

Los resultados obtenidos muestran una alta eficiencia en la degradación de la celulosa presente en los pañales, lo que se refleja en la disminución de volumen, se observa que el proceso más eficiente, por el tiempo de degradación, es en reactor, en una tercera parte del tiempo que los otros métodos, pero con un costo más alto.

El método en pila se perfila como el más factible, por los bajos costos y sencillez del proceso, además de la calidad de la composta obtenida, la cual tiene un valor agregado ya que aparte de cumplir

con los parámetros establecidos internacionalmente, contiene un gel que permite que al aplicarse en los suelos a los que se destina, se incremente de manera importante la retención de humedad. La separación de los materiales plásticos se realiza fácilmente y el material recuperado puede incorporarse a un proceso de reciclaje. Con esto puede decirse que todos los materiales que componen al pañal se aprovecharían de manera integral.

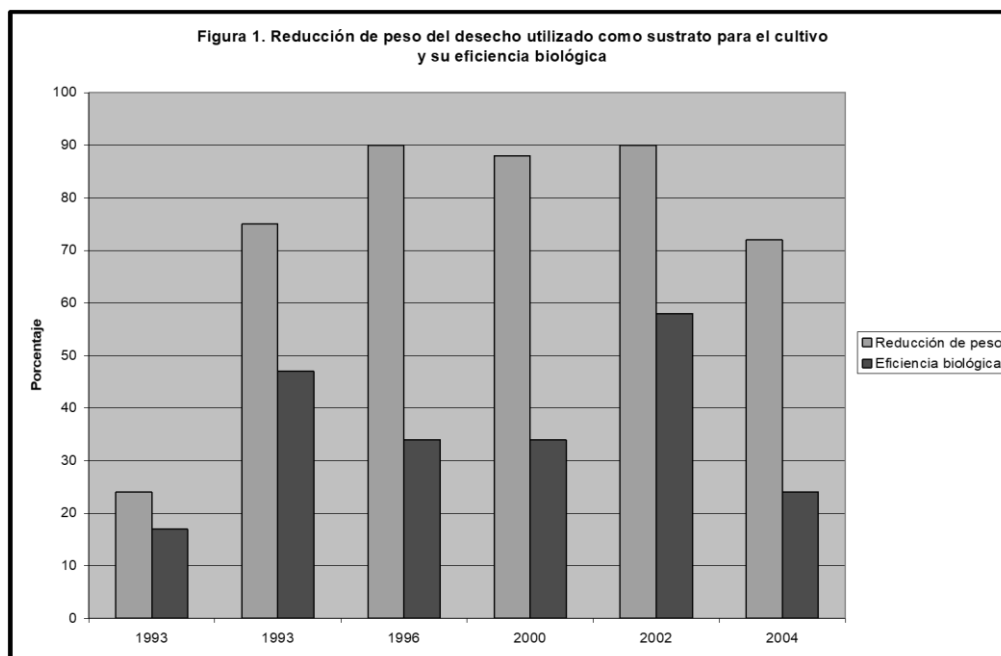


Figura 1.

Año	Tipo de proceso	Duración del proceso	Disminución de volumen	Calidad de composta
2002	Pilas aerobias	3 meses	70%	Alta
2003	Reactor	28 días	70%	Buena
2004	Vermicomposteo	3 meses	60%	Buena

Experiencia 3

Se encontró un importante incremento de la retención de humedad en suelos, lo que se manifestó como una menor necesidad de riego para mantener la humedad requerida para la germinación de las semillas, que era de alrededor de 70-80%. Figura 2.

Mayor porcentaje de germinación de las semillas (frijol) utilizadas como variable de respuesta. Se observó además una mayor velocidad de germinación y crecimiento de las plántulas. Los resultados aparecen en la Figura 3.

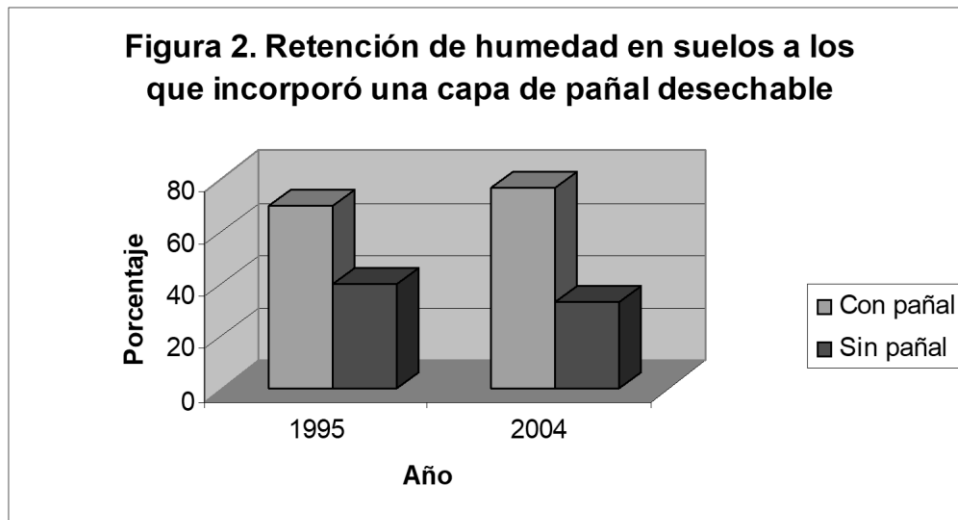


Figura 2.

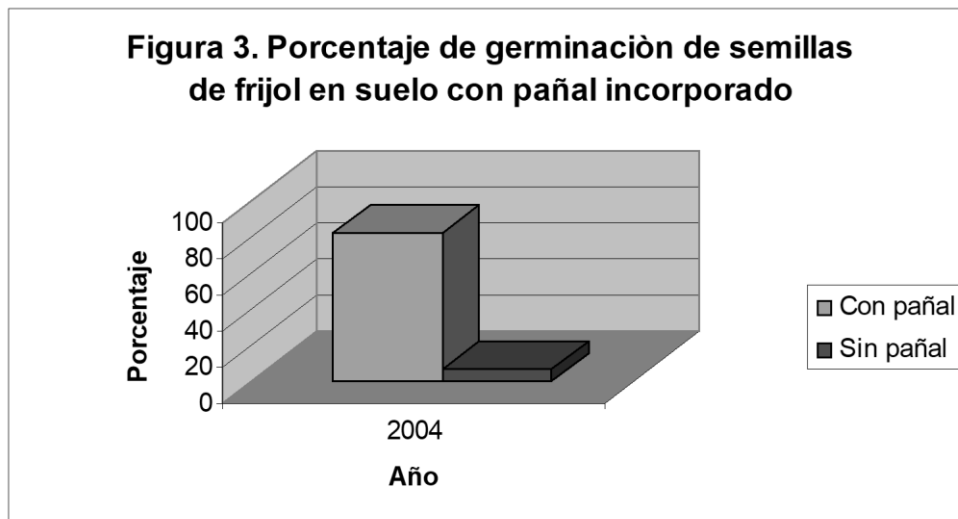


Figura 3.

Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos en las tres alternativas que conforman esta línea de investigación, puede concluirse que cada alternativa tiene avances importantes y resultados alentadores. En todos los casos falta escalar los experimentos para que puedan aplicarse, primero a escala piloto y después en un proceso industrial, los productos obtenidos, como setas, composta e incremento de humedad en suelos indican que este residuo que se acumula en los sitios de disposición final puede convertirse en un recurso.

En países que, como México, tienen una elevada de generación de residuos sólidos, 32 000 000 Mg/año a nivel nacional SMA (2004), es necesario investigar la posibilidad de dar tratamiento a algunos de los residuos no convencionales, además de reforzar la concientización de la población para la separación de los residuos. En el caso de los pañales desechables, la separación no representaría un problema ya que en general, los pañales desechables son mantenidos por separado del resto de la basura. A esta separación doméstica se añade el que una cantidad importante del desecho puede obtenerse directamente de centros de cuidado infantil, como guarderías y hospitales infantiles. Se

tiene previsto realizar nuevos ensayos con el propósito de que el proceso se pueda implementar a mayor escala, para lo cual se han realizado pláticas con algunas entidades que están interesadas.

Bibliografía

- Apaseo L. A. y Pérez T. G., 1995. “Evaluación del Papel que Desempeña el Pañal Desechable en la Retención y Distribución de Humedad en una Muestra de Suelo del Municipio de Ecatepec”. Proyecto Terminal Ingeniería Ambiental, UAM-Azcapotzalco, México, 1, 6-8, 81-94 y 118-138.
- Eyzaguirre, J. 2002. Lignocellulose biodegradation. <http://www.bio.puc.cl/profs/jezagal.htm>.
- Lund Herbert F. 1996. “Manual Mc Graw-Hill de reciclaje” vol. 1, editorial Mc Graw-Hill, México, Procuraduría Federal del Consumidor. (2004). Pañales desechables. <http://www.profeco.gob.mx>. Consultado: 4 Septiembre 2004.
- Mustin Michel, 1987. “Le compost. Gestion de la matière organique”, editorial Francisco Dubusc, Paris,
- Sánchez, E. J. y Royse, D. 2001. La biología y el cultivo de *Pleurotus* spp. Editorial Limusa. Primera edición, México.
- SMA 2003. “Dirección de Educación Ambiental – Residuos Sólidos Domésticos”. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales.
- Tchobanoglous G. 1994. “Gestión integral de residuos sólidos” Vol. 1 y 2, edt. Mc Graw-Hill, España.

ADSORCIÓN DE DIURON EN SUELOS ENMENDADOS CON VERMICOMPOSTS DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES

Jesús Dionisio Fernández-Bayo, Rogelio Nogales, Esperanza Romero

Departamento de Agroecología y Protección Vegetal, Estación Experimental del Zaidín, CSIC, C/Profesor Albareda 1, Granada 18008, España. rnogales@eez.csic.es.

Adsorption of diuron in soils amended with vermicomposts from agroindustrial wastes

Abstract

Three vermicomposts obtained from spent grape marc (VO) and vinasse biosolids (VL) from winery industries and from alperujo (VA) from olive-oil industries were selected as soil organic amendments by their different characteristics. Two agricultural soils with low organic carbon content and different properties were selected to study the adsorption of diuron in soils amended with these new vermicomposts. Sorption isotherms fit the Freundlich equation well ($R^2 > 0,949$, $P < 0,01$). The vermicompost characteristics and the soil properties play an important role in the increment of the sorption capacities of diuron by the soils. In amended soil samples with vermicomposts, K_f values fold 5, 3 and 2 times the herbicide sorption capacity by the soils. The higher increments in the values of the adsorption coefficient (K_f) due to the organic amendment correspond to the soil with the low organic carbon content. The higher ability to increase the sorption of this herbicide, in both soils, correspond to the soil samples amended with VO and VL which have higher organic carbon and lignin contents. The incubation of the soils amended with the vermicomposts reveal an important decrease in the K_f values from in part related to the CET values ($R^2 = 0,705$, $P < 0,10$). The lower increase in the soil sorption capacity by diuron (2 and 2,5 times related to K_f values from unamended soils) correspond to the soil samples amended with the vermicompost VA, nevertheless it remains almost constant after the incubation time.

Key words: Diuron, soil, adsorption, vermicomposts, agroindustrial wastes.

INTRODUCCION

El desarrollo de la agricultura ha estado impulsado por el crecimiento de la población mundial, el cual se ha llegado a duplicar las últimas décadas. En cambio, la superficie de explotación agrícola no lo ha hecho en la misma proporción por lo que ha sido necesario desarrollar una agricultura intensiva que, en el mismo espacio del suelo, obtenga una producción vegetal mayor. Ello se ha conseguido mediante la aplicación de diferentes insumos (fertilizantes químicos, plaguicidas,) cuyo uso abusivo ha propiciado el deterioro de la calidad de los suelos y, en la mayoría de las ocasiones, la contaminación de las aguas. Por ello, el desarrollo de la agricultura intensiva debe ser respetuoso con el medio ambiente, por lo que es imprescindible utilizar alternativas o estrategias que favorezcan la conservación de los recursos edáficos e hídricos del planeta.

La producción de aceite de oliva, vino y alcohol constituyen importantes agroindustrias en los países mediterráneos. Estas agroindustrias generan ingentes cantidades de residuos cuya gestión constituye un grave problema medioambiental. El principal residuo de la agroindustria de extracción del aceite de oliva, mediante el sistema de centrifugación por 2 fases, es el alperujo. Los principales residuos de las agroindustrias vitivinícola y alcohólicas son sarmientos, orujos vinícolas agotados y vinazas. La alta carga contaminante de las vinazas ha forzado su depuración, tras la cual se obtiene un efluente líquido no contaminante y un residuo orgánico denominado “lodo de vinazas”.

Estos residuos agroindustriales de naturaleza lignocelulósica pueden suponer una fuente adicional de materia orgánica para los suelos agrícolas. Sin embargo, la aplicación directa de esos residuos puede provocar un impacto ambiental negativo ya que contienen compuestos tóxicos, microorganismos patógenos, y, en algún caso, exceso de nutrientes. Por ello es necesario que esos residuos sean previamente biodegradados y bioestabilizados con objeto de evitar posteriores efectos adversos sobre el suelo y la planta (Nogales et al., 1995). Entre las tecnologías existentes, aquellas de bajo coste como las de vermicompostaje tienen un gran interés, ya que, mediante la acción combinada de lombrices y microorganismos, se obtienen unos productos finales “vermicomposts” que pueden ser utilizados, sin riesgos, como enmiendas orgánicas del suelo. Esta tecnología ya ha sido aplicada con éxito a estos

residuos agroindustriales (Benítez et al., 2002; Nogales et al., 1999, 2005) y las enmiendas orgánicas obtenidas cumplen con la legislación actual para su uso en agricultura (BOE, 2005). Sin embargo, el posible uso de estas enmiendas como herramientas para el control de plaguicidas y otros contaminantes orgánicos e inorgánicos del suelo todavía es muy escaso (Romero et al., 2006; Fernández Bayo et al., 2005).

El Diurón es un herbicida ureico ampliamente usado para el control de malas hierbas en la producción de cereales, cultivos hortícolas, viñedos, cítricos, olivar. Es un herbicida moderadamente persistente (Hargreaves et al., 1999), con un potencial de lixiviación de 2,6 (índice de GUS), por lo que se encuentra en el margen de los plaguicidas lixiviables. Debido a su relativa baja solubilidad, carácter lipofílico y a que suele utilizarse en suelos con bajos contenidos en materia orgánica, la aplicación de enmiendas orgánicas puede favorecer su retención y evitar que se transporte a las aguas.

El objetivo de este estudio fue evaluar el efecto que la enmienda orgánica del suelo con diferentes vermicomposts de residuos agroindustriales (oleícolas y vitivinícolas) tiene en la capacidad de adsorción de Diurón en suelos agrícolas. Con ello se intenta ampliar el uso de las enmiendas orgánicas de modo que no solo contribuyan a aumentar la fertilidad de los suelos, sino que también puedan utilizarse para controlar la evolución de los plaguicidas y preservar la calidad de los suelos y aguas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizaron las capas arables (0-20 cm) de dos suelos representativos, de clima mediterráneo, S₁ y S₂, de la provincia de Jaén, caracterizados por tener un bajo contenido en materia orgánica. Las muestras de los suelos fueron secadas al aire y tamizadas (< 2mm). Algunas características de los suelos utilizados se exponen en la tabla 1.

Las enmiendas orgánicas ensayadas fueron tres vermicomposts obtenidos a partir de residuos de las agroindustrias oleícolas y vitivinícolas, VA: vermicompostas de alperujo mezclado con estiércol (4:1 ph:ph), VO: vermicompost de orujo vinícola agotado y VL: vermicomposts de lodos de vinazas mezclados con sarmientos (2:1 ph:ph). La obtención de VO, VL y VA se realizó a escala piloto, en literas de 0,75 m² de superficie rellenas con los diferentes sustratos ensayados. A ambos lados de cada sustrato se colocó una banda de 10 cm de ancho de vermicompost de estiércol en donde se introdujo una biomasa total de lombrices (*Eisenia foetida*) equivalente al 10 % del peso seco del sustrato. Durante el periodo de vermicompostaje (6 meses) se mantuvo la humedad entre el 80 y el 85 % con riegos periódicos. Algunas características de los vermicomposts obtenidos se exponen en la tabla 2.

Los análisis de los vermicomposts, suelos sin enmendar (S₁ y S₂) y suelos enmendados al 10% con cada uno de los vermicomposts ensayados (S₁VA, S₁VO, S₁VL y S₂VA, S₂VO, S₂VL), se realizaron según MAPA (1986), Khazaal et al. (1994) y Goering y Van Soest (1970).

Tabla 1. Características de los suelos.

	Clasificación	Textura	pH	CO g kg ⁻¹	AH g kg ⁻¹	CIC cmol _c kg ⁻¹	CO ₃ Ca g kg ⁻¹
S ₁	Cambisol crómico	Francoarenosa	6,0	3,6	1,1	12,9	243
S ₂	Vertisol crómico	Francoarcillolimosa	8,2	9,3	3,7	28,8	0

CO: Carbono orgánico, AH: ácidos húmicos. CIC: Capacidad de intercambio catiónico

Tabla 2. Algunas propiedades de los vermicomposts de residuos agroindustriales

	pH	CO g kg ⁻¹	AH g kg ⁻¹	HR [?] %	C/N	Polifenoles g kg ⁻¹	Lignina g kg ⁻¹
VO	6,8	344	35	18	22	1,0	434
VL	7,3	295	146	84	11	1,2	255
VA	8,6	292	75	69	15	1,3	200

VA: Vermicompost de alperujo y estiércol, VO: vermicompost de orujo vinícola agotado y VL: vermicomposts de lodo de vinazas y sarmientos. HR[?]: Humification rate= CET/COT x 100.

Reactivos

Se utilizó el formulado comercial del herbicida ureico Diurón (N'-(3,4-dichlorophenyl)-N,N dimethylurea), *DiuroKey*[®] 80% p/p polvo mojable, suministrado por Industrial Química Key, S.A. Acetonitrilo para análisis cromatográfico procedente de *Scharlau Chemie* (Barcelona, España). Agua purificada mediante un sistema de purificación de agua Milli-Q (Millipore, MA, USA). Ácido sulfúrico al 96% de *Panreac* (Barcelona, España).

Isotermas de adsorción

Se estudió la adsorción del *Diurokey*[®], en las muestras de los suelos descritas anteriormente, (S₁, S₁VA, S₁VO, S₁VL y S₂, S₂VA, S₂VO, S₂VL) sin incubar o incubadas durante 6 semanas. Se pesaron 5 g de suelo, natural o enmendado y se agitaron con 20 mL de solución patrón de *Diurokey* en agua *Milli-Q*, a 1, 2, 3, 4 y 5 µg mL⁻¹ durante 24h en cámara termostaticada a 15±1°C (tiempo necesario para alcanzar un equilibrio aparente). Las muestras se centrifugaron a 3000 r.p.m. a 15°C durante 20 min y el sobrenadante se filtró (0,45 µm) para su análisis por cromatografía líquida. En cada caso se analizan las soluciones patrón y blancos sin plaguicida. Este proceso se realizó en duplicado. La cantidad adsorbida se calculó por diferencia entre la concentración en el sobrenadante y su correspondiente control.

La incubación se realizó con 100g de las muestras de cada suelo, natural o enmendado al 10 % con los vermicomposts, a 15 ±1°C y al 80 % de humedad respecto a su capacidad de campo. La humedad se mantuvo constante mediante pesada. Al finalizar la incubación, antes de proceder a realizar las isotermas de adsorción, las muestras se dejaron secar al aire.

Análisis cromatográfico.

Los análisis se realizaron utilizando un Cromatógrafo líquido de alta resolución equipado con detector de diodos en cadena (*CLAR-DAD*) marca *Agilent* (Alemania). Se usa una columna analítica *Zorbax Rx-C8* (150x2,1 mm. d.i.) empaquetada con diisopropyl n-octyl (5 µm) y una precolumna (eclipse *XDB-C8*, 12,5x2,1 i.d.) empaquetada con el mismo material. Las condiciones de operación fueron: Fase móvil: 45/55 de acetonitrilo:ácido sulfúrico 0,005M (pH 3), velocidad de flujo: 0.2 ml/min, temperatura de la columna: 40°C, volumen de inyección de muestra: 10µl., longitud de onda de detección de 254 nm.

Todas las fases móviles y soluciones patrón usadas en HPLC habían sido previamente filtradas con un kitasato de vidrio y con una bomba de vacío Aspirador A-3S (*Tokio Rikakikai Co.*, Japón) a través de filtros hidrofílicos de polipropileno de 0,45 µm (*PALL, Life Sciences*).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto de la enmienda del suelo con vermicomposts en la adsorción de diurón.

Las isotermas de adsorción de los suelos sin enmendar y enmendados con vermicompostas se exponen en la figura 1a y 1b. El modelo de Freundlich $X = K_f \cdot C_e^{1/n}$ se ajustó a los datos experimentales ($R^2 > 0,949$, $P < 0,01$, nivel de confianza del 99%), donde X es la cantidad de herbicida adsorbido por gramo de muestra de suelo (µg g⁻¹), C_e es la concentración de equilibrio (µg mL⁻¹) y K_f y 1/n son la constante y el exponente de adsorción de Freundlich, respectivamente.

La tabla 3 recoge los parámetros de adsorción de Diurón en cada tratamiento, tanto en las muestras de suelo sin incubar como incubadas. Si consideramos la capacidad adsorbente de las muestras del suelo en función del valor de la constante de Freundlich (K_f) se observó una mayor capacidad de adsorción de Diurón en el suelo S₂ (Vertisol crómico) que en S₁ (Cambisol crómico), debido a su mayor contenido en carbono orgánico, arcillas y CIC (Tabla 1), propiedades que favorecen la adsorción de este herbicida en el medio edáfico (Alva y Singh, 1990, González-Pradas et al., 1998).

La aplicación de los tres vermicomposts de residuos agroindustriales a ambos suelos aumentó acusadamente el valor de la K_f y el de 1/n. En el suelo franco arenoso (S₁) la adición de estos vermicomposts dio lugar a un aumento de entre 2,5 y 5 veces del valor de la K_f respecto al suelo sin enmendar. En el suelo francoarcillolimoso, los aumentos de la K_f fueron menos evidentes, entre 2,2 y 3,5. González-Pradas et al (1998) observaron incrementos de la K_f en un suelo calcáreo con bajo

contenido en materia orgánica enmendando con diferentes dosis de turba. En los dos suelos ensayados en nuestro estudio, los mayores aumentos de la K_f correspondieron a los suelos enmendados con los vermicomposts de residuos vitivinícolas (VO y VL), que tienen mayores contenidos en carbono orgánico y ligninas (Tabla 2). Estos resultados concuerdan con los obtenidos en un estudio anterior (Romero et al., 2006), en el que se obtuvo una correlación significativa entre la adsorción de Diurón y el contenido de lignina de estos materiales orgánicos.

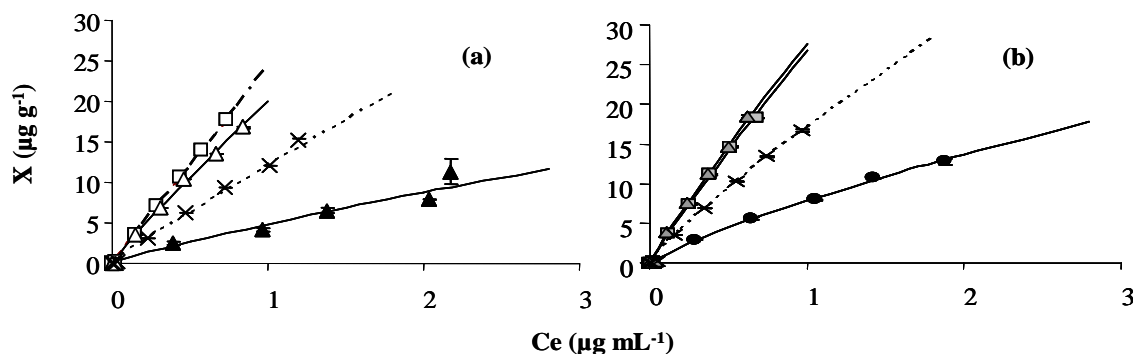


Figura 1. Isothermas de adsorción de Diurón en el suelo S_1 sin enmendar (▲) y enmendado con los vermicompostos S_1VO (□), S_1VL (Δ) y S_1VA (x) (a). Isothermas de adsorción en el suelo S_2 sin enmendar (●) y enmendado con los vermicompostos S_2VO (○), S_2VL (◊) y S_2VA (x) (b).

Tabla 3. Constantes de adsorción de Freundlich (K_f y $1/n$) y coeficientes de determinación (R^2) de diuron obtenidas, antes y después de seis semanas de incubación de los suelos enmendados con vermicomposts de residuos agroindustriales.

muestras	$K_f \pm ES$	$K_f \pm ES$	$1/n \pm ES$	$1/n \pm ES$	R^2	R^2
	$t = 0$	$t = 6$	$t = 0$	$t = 6$	$t = 0$	$t = 6$
S_1	4,94±0,05	13,52±0,50	0,83±0,11	0,93±0,05	0,949	0,989
S_1VO	24,44±0,01	15,97±0,32	1,02±0,01	0,85±0,02	0,999	0,997
S_1VL	20,07±0,04	12,27±0,04	0,91±0,03	0,76±0,03	0,997	0,992
S_1VA	12,53±0,02	7,84 ±0,01	0,94±0,03	0,80±0,02	0,999	
S_2	7,84 ±0,01	26,77±0,02	0,80±0,02	0,85±0,04	0,999	0,992
S_2VO	26,77±0,02	20,80±0,10	0,92±0,01	0,93±0,05	0,999	0,991
S_2VL	27,57±0,02	16,24±0,07	0,90±0,01	0,87±0,05	0,999	0,988
S_2VA	17,19±0,00		0,85±0,00			

ES: errores obtenidos del análisis estadístico de la regresión lineal realizada con los puntos experimentales.

Efecto de la incubación de los suelos enmendados con vermicomposts en la adsorción de Diurón

La tabla 3 y la figura 2a muestran los valores de K_f después de haber incubado el suelo con los diferentes vermicomposts durante 6 semanas. En ambos suelos, aunque el valor de la K_f disminuyó acusadamente con el tiempo de incubación en todos los casos fueron superiores a los observados en los suelos sin enmendar. Comparativamente, las mayores reducciones correspondieron a los suelos enmendados con vermicomposts de orujo (VO). En cambio, la capacidad adsorbente de los suelos enmendados con vermicompost de alperujo (VA) fue escasamente modificada. Los cambios observados en los valores de la K_f no pueden ser explicados por los cambios en los niveles de carbono orgánico de los suelos enmendados, ya que prácticamente se mantuvieron constantes (Tabla 4). En cambio, los valores de la fracción orgánica humificada (CET) del suelo experimentaron, en la mayoría de los tratamientos ensayados una disminución, la cual fue más acusada para los suelos enmendados con vermicompost de orujo (Figura 2b). La comparación de las diferencias de la K_f , entre el tiempo inicial y después de la incubación durante 6 semanas, con las diferencias del CET puso de manifiesto una correlación

significativa ($R^2 = 0,705$, $P < 0,10$) entre ambos parámetros, que explicaría el 70 % de la variabilidad en los valores de K_f .

otros estudios de incubación realizados a mayor temperatura (28°C) y durante un periodo de tiempo superior (6 meses) en los que se utilizaba un suelo enmendado con alperujo con diferentes grado de madurez, se observó una significativa reducción del carbono orgánico del suelo que explicaría la disminución registrada de la capacidad adsorbente de diferentes herbicidas por el suelo enmendado (Sánchez et al., 2003). En nuestro estudio, sin embargo, los valores de carbono orgánico se mantuvieron constantes, probablemente por la baja temperatura y el corto periodo de tiempo de incubación. Por ello, no se pueden descartar que las sustancias húmicas y las ligninas introducidas en los suelos con la adición de los diferentes vermicomposts ensayados interaccionen con la materia orgánica nativa de los suelos, modificando no solo su cantidad total sino también su naturaleza química, bioquímica y funcional. Estas modificaciones han sido observadas para otras enmiendas orgánicas aplicadas al suelo (Plaza et al., 2002, 2005) y podrían explicar el diferente comportamiento observado de la retención del diuron en cada uno de los tratamientos ensayados.

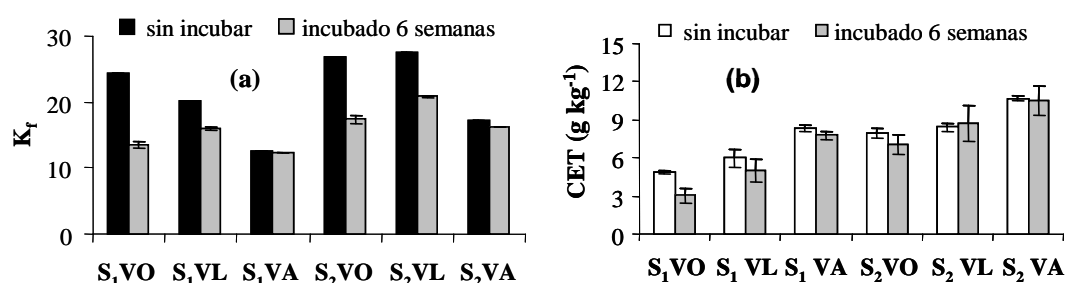


Figura 2. Valores de la K_f en los suelos enmendados con los vermicomposts VO, VL y VA sin incubar e incubados 6 semanas tras la adición de dichos vermicomposts (a). Valores de carbono extraíble total en los diferentes tratamientos antes y después de incubarlos 6 semanas (b).

Tabla 4. Valores de carbono orgánico total (g kg^{-1}) en los diferentes tratamientos antes y después de incubarlos 6 semanas.

Semanas	S ₁ VO	S ₁ VL	S ₁ VA	S ₂ VO	S ₂ VL	S ₂ VA
0	31,1±0,14	31,3±0,44	32,0±0,46	34,2±0,30	41,8±0,26	46,0±0,34
6	31,3±0,49	26,8±0,43	32,5±0,53	34,2±0,39	42,2±0,23	34,1±0,27

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el presente estudio permiten obtener las siguientes conclusiones:

La enmienda del suelo con vermicomposts vitivinícolas y oleícolas aumentó de forma significativa el valor de la constante y del exponente de Freundlich (K_f y $1/n$), indicando con ello un incremento en la capacidad de adsorción de Diurón por los suelos.

El aumento de la adsorción del Diurón inducido por la enmienda con vermicomposts fue mayor en el suelo con bajo contenido en carbono orgánico.

El vermicompost obtenido a partir de residuos oleícolas mostró una menor efectividad para aumentar la capacidad de adsorción de Diurón por los suelos que los vermicomposts obtenidos de residuos vitivinícolas. Sin embargo, esa capacidad permaneció constante durante el periodo de incubación.

AGRADECIMIENTOS

El presente estudio ha sido financiado por los proyectos REN2003-04693 y CAO01-007. J.D. Fernández-Bayo agradece al MEC la beca de Formación de Personal Investigador (FPI) concedida.

BIBLIOGRAFÍA

- Alva A.K., Singh M. 1990. Sorption of bromocil, diuron, norfluron, and simazine at various horizons in two soils, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 45:365-374.
- Benitez, E., Sainz, H., Melgar, R., Nogales, R., 2002. Vermicomposting of a lignocellulosic by-product from olive oil industry: a pilot scale study. *Waste Manag. Res.* 20, 134-142.
- BOE. 20005. Real Decreto 824/2005 de p de Julio sobre productos fertilizantes. BOE num. 171 del 19 de juliode 2005.
- Fernández-Bayo, J., Nogales, R., Romero, E. 2005. Improvement of Imidacloprid (Confidor®) soil-sorption capacity by the addition of vermicompost from spent grape marc. *Sci. Total Environ.* En prensa
- Goering, H, Van Soest, P. 1970. *USDA Agriculture Handbook*, pp. 1–12, USDA-ARS, Washington, DC.
- González-Pradas, E., Villafranca-Sánchez, M., Fernández-Pérez, M., Socias-Viciana, M., Ureña-Amate, M.D. 1998. Sorption and leaching of diuron on natural and peat-amended calcareous soil from Spain. *Wat. Res.*, 32:2814-2820.
- Hargreaves, P.A., Simpson. B.W., Ruddle. L.J., Packett. R. 1999. Persistence and fate of pesticides in sugarcane soils. *Proc Aust Soc Sugar Cane Technol (Editorial Services, Brisbane, Australia)* 21:287–293.
- Khazaal. K, Boza. J, Ørskov, E.R. 1994. Assessment of phenolics related antinutritive effects in Mediterranean browse: a comparison between the use of the *in vitro* gas production technique with or without insoluble polyvinylpolpyrrolidone. *Anim. Feed Sci. Technol.* 49: 133-149
- M.A.P.A. 1986. Métodos oficiales de análisis. Tomo III. Plantas, productos orgánicos, fertilizantes, suelos, agua, productos fitosanitarios y fertilizantes orgánicos. Publicaciones del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Madrid.
- Nogales, R., Cifuentes, C., Benitez, E. 2005. Vermicomposting of winery wastes: A laboratory study. *J. Environ Sci. Helth, Part B*, 40, 659-673
- Nogales, R., Elvira, C., Benitez, E., Gallardo Lara, F. 1995. Uso agricola de compost y vermicompost de basuras urbanas (I): Procesos, madurez y calidad de los productos. *Residuos*, 26, 53-57
- Nogales, R., Melgar, R., Guerrero, A., Lozada, G., Benítez, E., Thompson, R., Gómez. M. 1999. Growth and reproduction of *Eisenia andrei* in dry olive cake mixed with other organic wastes. *Pedobiologie*, 43:744-752.
- Plaza, C., Garcia-Gil, J.C., Polo, A., Senesi, N., Brunetti. G. 2005 Proton binding by humic and fulvic acids from pig slurry and amended soils. *J. Environ. Qual.* 34:1131-1137.
- Plaza, C., Senesi, N., Garcia-Gil, J.C., Brunetti G., D’Orazio., V., Polo, A. 2002. Effects of application on soils and soil humic acids. *J. Agric. Food Chem.*50:4867-4874.
- Romero, E., Benitez, E., Nogales, R. 2005. Suitability of wastes from olive-oil industry for initial reclamation of a Pb/Zn mine tailing. *Water, Air Soil Poll.*, 165, 153-165
- Romero, E., Salido, A., Cifuentes, C., Fernández J.D., Nogales, R., Romero, E. 2006. Effect of vermicomposting processes on pesticide sorption capability using agro-industrial wastes. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 86(3-4): 289-297.
- Sánchez, L., Delgado. L. Melgar R., Nogales, R. Peña, A. 2003. Modificación de la adsorción de terbutilazina en el suelo, por enmiendas con residuos de la agroindustria del olivar. En: 8º Symposium Nacional de Sanidad Vegetal. (ed. Junta de Andalucía. Consejería de Agricultura y Pesca). Viceconsejería, Servicio de Publicaciones y Divulgación. 395-404.

EFEITO DA APLICAÇÃO DE CINZA DE BIOMASSA FLORESTAL NA DINÂMICA DO AZOTO E NAS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DO SOLO DE UMA PLANTAÇÃO DE *Pinus pinaster* DE PORTUGAL

M.X. Gómez-Rey, E. Vasconcelos, M. Madeira

Instituto Superior de Agronomia, Departamento de Ciências do Ambiente¹, Departamento de Química Agrícola e Ambiental², Tapada de Ajuda, 1349-017 Lisboa, Portugal, Tel: +351213653264, Fax: +351213635031, E-mail: mxgomez@isa.utl.pt

Effects of wood ash on N dynamic and on soil characteristics of Pinus pinaster plantation of Portugal

Abstract

Effects of ash (loose and hardened) on chemical properties and microbial activity in the 20 cm topsoil layer of an Arenosol from a Pinus pinaster stand were assessed through laboratory incubation. Ash was applied at a rate of 0, 2, 4 and 8 g kg⁻¹ soil both in the absence and presence of N. Incubations were carried out in aerobic conditions, at 25°C, for a period of 24 weeks. Loose ash significantly increased pH values and extractable nutrients from the soil. Conversely, net ammonification was reduced, and it was negative in treatments which received both ash and N. Net nitrification was stimulated by ash application, mostly when N was also applied. After 30 days, the amounts of C microbial biomass were 5 times higher than in the control. Basal respiration was also stimulated, and values doubled with respect to the control. Effects increased with the increment of applied ash. Application of hardened ash produced smaller changes in soil chemical characteristics, and a similar pattern for net ammonification. Net nitrification, however, was always negative both in presence and absence of N application. Effects on C microbial biomass and on basal respiration were like those observed for the loose ash. Results suggest that ash should be applied in the hardened form because changes in chemical soil properties are slower, and the potential loss of N is much less as compared to the loose ash.

Key words: loose ash, hardened ash, N mineralization, microbial biomass, basal respiration

Introdução

Em Portugal, as indústrias de celulose originam elevadas quantidades de cinza de biomassa florestal através da combustão de resíduos de abate, o que, também aliado ao elevado custo que acarreta o seu armazenamento, tem levado a um crescente interesse na procura de alternativas para a sua utilização como fertilizante (Cortez et al., 2001, Araujo et al., 2004). A cinza de biomassa caracteriza-se por possuir elevados teores de Ca, P, K e Mg e a sua aplicação em áreas florestais pode devolver ao sistema parte dos nutrientes extraídos pela remoção de biomassa, favorecendo assim a fertilidade de solo e a sustentabilidade dos ecossistemas florestais (Vance, 1996; Cortez et al., 2001). Porém, a cinza de biomassa apresenta um forte carácter alcalino, podendo originar aumentos bruscos do pH do solo (Clapham e Zibilske, 1992).

A aplicação de cinza, além de aumentar o pH do solo e de melhorar a sua fertilidade, pode estimular a sua actividade biológica, influenciando desta forma na dinâmica do N e C. Em solos florestais ricos em matéria orgânica do centro e norte de Europa tem sido observado que a aplicação de cinza conduz a um acréscimo das taxas de mineralização de N e de respiração do solo (Fritze et al., 1994; Zimmermann e Frey, 2002), com o conseqüente risco de perdas de N-NO₃ por lixiviação (Weber et al., 1985; Kahl, et al. 1996). As alterações que a aplicação de cinza pode provocar na actividade microbiana do solo não foram avaliadas até o momento em regiões climáticas como as prevalentes no centro e sul de Portugal, onde os solos se caracterizam por apresentarem frequentemente baixo teor de matéria orgânica e também de N disponível. Os efeitos decorrentes da aplicação de cinza também dependem da forma como a mesma se apresenta (sob forma pulverulenta ou granulada) e que influi na sua solubilidade (Vance, 1996).

Assim, a anteceder a instalação de um ensaio experimental de campo, desenvolveu-se um estudo, por intermédio de incubação em laboratório de um solo ácido representativo de plantações de *P. pinaster* em Portugal, com vista a avaliar o efeito da aplicação de cinza de biomassa florestal nas suas características químicas e na dinâmica do N e do C, comparando-se o efeito da cinza pulverulenta com o da cinza granulada, na presença ou ausência de N.

Material e Métodos

Neste estudo foram utilizadas amostras da camada superficial (0-20 cm) de um solo florestal ácido (Arenossolo) de um povoamento de *Pinus pinaster* Ait. da Mata Nacional de Leiria, na região Centro-Litoral de Portugal. O solo, desenvolvido sobre dunas costeiras, apresentava uma textura arenosa e baixo pH (4.7 em H₂O e 3.5 em KCl). A soma de bases de troca era apenas de 0.54 cmol_c kg⁻¹ e o teor em P e K extractáveis de 2.6 e 15.6 mg kg⁻¹, respectivamente. A concentração de C orgânico era de 10.9 g kg⁻¹ e a razão C/N era bastante elevada (45). A cinza de biomassa florestal utilizada, tanto em forma pulverizada como granulada, proveio da fábrica da Stora Celbi, Celulose Beira Industrial, S.A. (Figueira da Foz), apresentando-se as suas características no Quadro 1.

A 1,00 kg de solo (< 5 mm) foram aplicados 2, 4, e 8 g (corresponde a 3, 6 e 8 T ha⁻¹ para um espessor de 10 cm) de cinza pulverulenta ou granulada, na presença ou ausência de adubo azotado (50 mg N kg⁻¹ na forma de (NH₄)₂SO₄). Com a finalidade de evitar desequilíbrios na razão N/P foram aplicados 12 mg P kg⁻¹ (na forma Na₃PO₄ 12H₂O). Considerou-se ainda um tratamento controlo em que não se aplicou cinza e fertilizante. Deste modo, foram considerados 13 tratamentos, sendo cada um objecto de três repetições. As amostras foram incubadas em condições aeróbias, à temperatura de 25°C e a um teor de humidade equivalente à capacidade de campo, durante 24 semanas. O N-NH₄⁺ e N-NO₃⁻ foi quantificado periodicamente após extracção com KCl 2M, calculando-se a mineralização líquida pela diferença entre a quantidade acumulada produzida durante a incubação e a quantidade inicial. Nos mesmos dias foram avaliados o C e o N microbiano por fumigação de 10 g de solo com clorofórmio e o pH em H₂O (suspensão 1:2,5). A actividade respiratória foi avaliada através da quantificação do C-CO₂ libertado de solo incubado em contentores de 1,5L de volume e que foi fixado numa solução 0,5M NaOH.

No final do período de incubação foram avaliadas as características químicas do solo: o C orgânico por via húmida, o N (Kjeldhal) por destilação, as bases de troca (Ca, Mg, K e Na) extraídas com NH₄OAc ajustado a pH 7 e o P e K extraíveis segundo o método de Egnér-Riehm.

Quadro 1. Características das cinzas utilizadas no ensaio (mg g⁻¹).

Cinza	pH (H ₂ O)	C	N	Ca	Mg	K	Mn	P
Pulverulenta	12,9	16,5	0,08	103,4	23,94	32,15	7,58	4,74
Granulada	12,6	14,2	0,20	117,3	26,07	35,41	7,03	2,27

Resultados e Discussão

Características químicas do solo

A aplicação de cinza pulverulenta conduziu, após 24 horas, a uma rápida elevação do pH do solo (Fig. 1), sendo o respectivo acréscimo (entre 0,5 e 1,5 unidades de pH) tanto mais elevado quanto maior a dose de cinza aplicada. Os valores do pH subiram ainda fortemente até ao quarto dia de incubação, mantendo-se, a partir daí, com pequenas flutuações até ao termo da incubação. A presença de N originou uma ligeira redução do pH no final da incubação. O efeito alcalinizante da cinza granulada foi muito mais retardado, como tem sido, aliás, observado em estudos da mesma índole (Eriksson, 1998; Perkiömäki e Fritze, 2002). Assim, no final do período de incubação, a dose mais baixa de cinza (2 g kg⁻¹) apresentava valores de pH semelhantes ao controlo, sendo apenas observados incrementos para a maior dose de cinza (8 g kg⁻¹), tanto em presença como ou ausência de N, e para a dose de 4 g kg⁻¹ aplicada conjuntamente com N.

A aplicação de cinza traduziu-se numa forte elevação dos teores de bases de troca (sobretudo Ca) e de P e K extraíveis no solo no final do período de incubação (Fig. 2), sendo o acréscimo tanto mais elevado quanto maior a dose de cinza aplicada. O acréscimo devido à cinza pulverulenta foi em geral mais marcado do que o observado para a granulada, e também mais marcado na presença de adubo azotado do que na sua ausência. No entanto, a granulação da cinza conduziu a maiores teores de K extraível do que sob forma pulverulenta (Fig. 2). Estes resultados corroboram os observados por Araujo et al. (2004) e Cortez et al. (2001) que também observaram uma melhoria nas características químicas de solos portugueses em que aplicada cinza de biomassa florestal.

Fig 1.- Valores médios do pH observado durante 180 dias de incubação aeróbia do solo com cinza pulverulenta ou granulada, com ou sem aplicação de N.

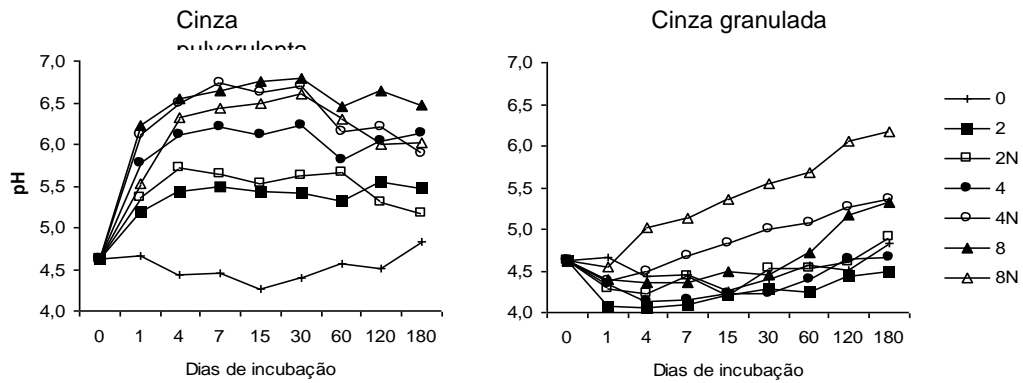
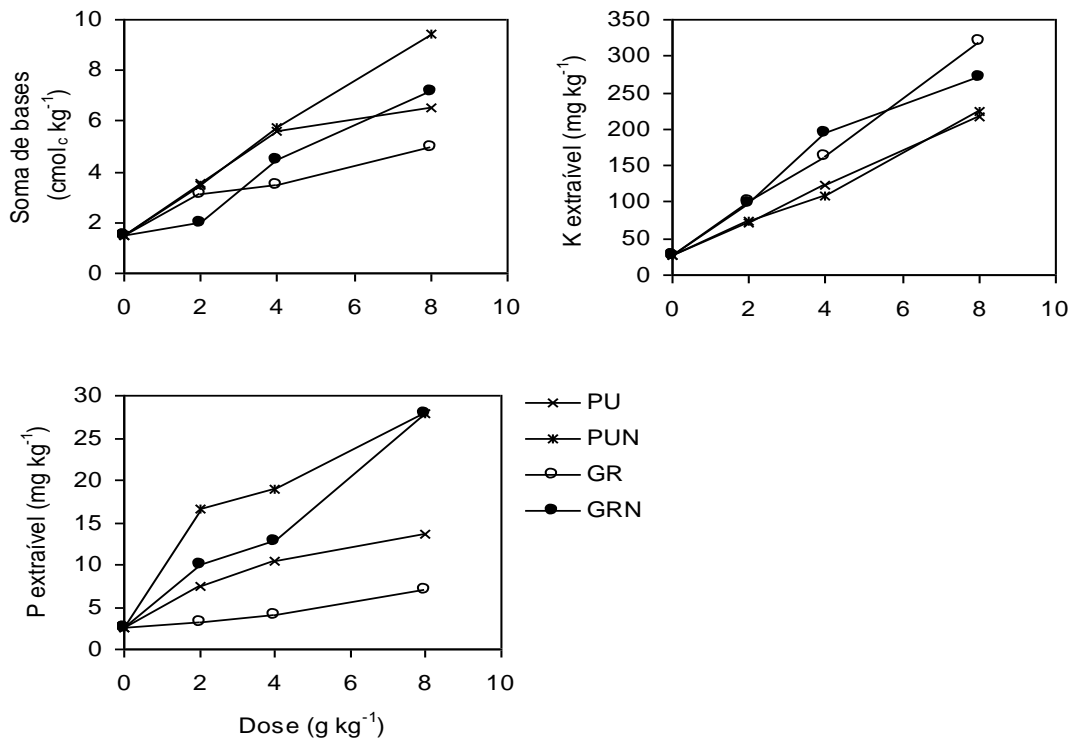


Figura 2.- Valores médios (n=3) da soma de bases e P e K extraíveis ao fim de 180 dias de incubação aeróbia de solo com diferentes doses de cinza pulverulenta (PU, PUN) ou granulada (GR, GRN), com ou sem aplicação de N.



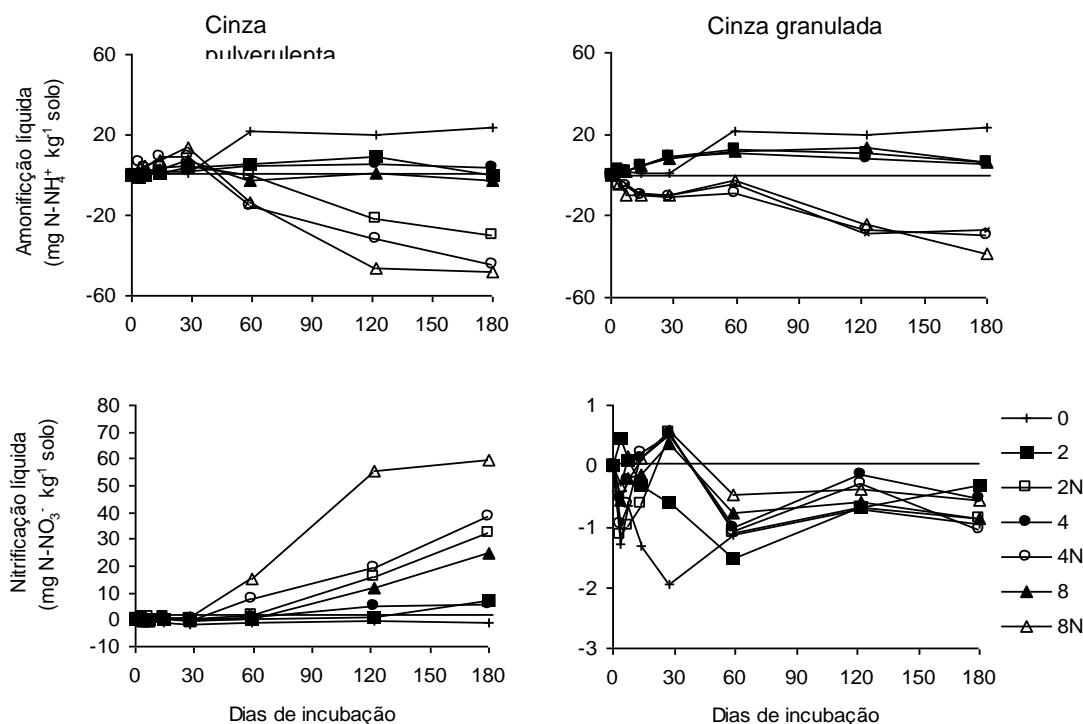
Dinâmica do N e do C

A aplicação de cinza pulverulenta diminuiu a amonificação líquida (-2,5 a 3,6 mg N-NH₄ kg⁻¹) em comparação com o controlo (23,6 mg N-NH₄ kg⁻¹, fig. 3). Essa amonificação foi negativa na presença de N (-30,4 a -48,4 mg N-NH₄ kg⁻¹). Este padrão também foi observado nos tratamentos com cinza granulada. A sua aplicação isolada teve um efeito menor na redução da amonificação (5,5-6,5 mg N-NH₄ kg⁻¹), atingindo na presença de N valores menos negativos (-26,7 a -38,5 mg N-NH₄ kg⁻¹) do que os observados para a cinza pulverulenta.

O tratamento controlo apresentou nitrificação negativa ao longo da incubação. A aplicação apenas de cinza pulverulenta aumentou as taxas de nitrificação (5,2-25,0 N-NO₃ kg⁻¹), sendo este acréscimo mais acentuado na presença de N (32,2-59,2 N-NO₃ kg⁻¹) e quanto maior a dose de cinza aplicada (Fig.

3). Esta tendência vai de encontro aos resultados de Solla Gullón et al. (2001) que observaram um forte aumento na lixiviação de NO_3^- de solos em que foi aplicada cinza e fertilização azotada. A cinza sob forma granulada não originou nitrificação líquida, cuja taxa ainda assim, foram ligeiramente superiores ($-0,3$ a $-1,0 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ kg}^{-1}$) às observadas no controlo ($-1,0 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ kg}^{-1}$). Ao fim de 30 dias de incubação, a mineralização líquida de N ($\text{N-NH}_4^+ + \text{N-NO}_3^-$) apresentou valores negativos no controlo ($-1,0 \text{ mg N kg}^{-1}$), verificando-se um acréscimo com a aplicação de cinza pulverulenta, com ($4,7$ - $14,6 \text{ mg N kg}^{-1}$) ou sem N ($1,6$ - $6,6 \text{ mg N kg}^{-1}$), e de cinza granulada em ausência de N ($8,1$ - $9,0 \text{ mg N kg}^{-1}$). A mineralização líquida de N no final do período de incubação foi inferior nos tratamentos com cinza ($-39,1$ a $22,5 \text{ mg N kg}^{-1}$) do que no controlo ($59,9 \text{ mg N kg}^{-1}$).

Figura 3.- Valores médios (n=3) de amonificação e nitrificação líquida do solo nos diferentes tratamentos ao longo de 24 semanas de incubação em condições aeróbias.



A aplicação de cinza conduziu ao acréscimo das quantidades de C microbiano durante o período de incubação (Quadro 2). Ao fim de 4 dias foram apenas observados incrementos nos solos onde foi aplicada a maior dose de cinza (8 g kg^{-1}), tanto sob forma pulverulenta como granulada. Após 30 dias, os valores foram cerca de 5 vezes mais elevados nos tratamentos com cinza (222 - 363 mg kg^{-1}) do que no controlo (67 mg kg^{-1}). No final do período de incubação, apenas a aplicação de cinza pulverulenta originou um acréscimo das quantidades de C microbiano.

A aplicação de cinza sob forma pulverulenta traduziu-se num estímulo a curto prazo da respiração basal. As taxas mais elevadas foram observadas nos primeiros 4 dias de incubação, com valores que duplicaram ($18,9$ - $25,8 \text{ mg C-CO}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ solo dia}^{-1}$) os determinados no controlo ($9,9 \text{ mg C-CO}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ solo dia}^{-1}$). A sua aplicação sob forma granulada originou um estímulo da respiração basal mais retardado do que o observado para a cinza pulverulenta, determinando-se as maiores taxas ao fim de 30 dias ($28,7$ - $44,8 \text{ mg C-CO}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ solo dia}^{-1}$). Tal como tem sido sugerido por outros autores (Zimmermann e Frey, 2002; Neale et al., 1997) a maior actividade observada nos primeiros dias de incubação deve estar relacionada com a proliferação de espécies microbianas presentes no solo mas que, dadas as condições ácidas do solo, se encontravam relativamente inactivas. Essa proliferação está em linha com o acréscimo da immobilização de N quando ao solo apenas foi aplicado a cinza.

Quadro 2. Valores médios e desvio padrão (n=3) do C (mg kg⁻¹), da razão Cmic/Ctotal (em %), da respiração basal diária (mg C-CO₂ kg⁻¹ solo dia⁻¹) e do quociente metabólico (qCO₂) [(μg C-CO₂ h⁻¹)(mg Cmic)⁻¹] ao fim de 4, 30 e 180 dias de incubação aeróbia.

Trat.	Cmic	Cmic/Ct	Resp. basal	qCO ₂
4 dias				
CT	346±441	3,39	9,9±3,6	1,19
4PU	288±330	2,83	22,7±2,8	3,28
4PUN	250±221	2,45	18,9±3,1	3,14
8PUN	934±574	9,16	25,8±5,1	0,75
4GR	212±367	2,08	14,6±3,3	2,88
4GRN	320±524	3,14	11,7±2,1	1,52
8GRN	1087±287	10,66	10,6±0,8	0,41
30 dias				
CT	67±116	0,66	6,4±0,9	3,98
4PU	267±462	2,61	5,2±1,2	0,81
4PUN	222±297	2,18	3,9±2,2	0,74
8PUN	363±340	3,56	13,3±8,1	1,52
4GR	241±98	2,36	28,7±13,8	4,96
4GRN	277±160	2,71	43,4±33,5	6,55
8GRN	280±455	2,75	44,8±14,4	6,66
180 dias				
CT	594±772	5,8	2,7±0,3	0,19
4PU	1200±443	11,8	2,9±0,4	0,10
4PUN	806±232	7,9	1,6±0,5	0,08
8PUN	1196±588	11,7	5,4±2,8	0,19
4GR	224±120	2,2	0,2±0,1	0,03
4GRN	192±333	1,9	1,2±0,8	0,26
8GRN	256±199	2,5	2,2±2,2	0,36

Conclusões

A elevação do pH e do teor de nutrientes extraíveis do solo que se observou após a aplicação de cinza conduziu a um estímulo da actividade biológica durante os primeiros dias de incubação. Esse estímulo traduziu-se em aumentos das taxas de nitrificação quando a cinza foi aplicada a altas doses sob forma pulverulenta, sobretudo a altas doses e na presença de N. A aplicação de cinza sob forma granulada resultou preferível ao originar aumentos menos acentuados do pH, menores perdas de N e porventura um efeito mais prolongado da sua acção. A sua aplicação deve realizar-se de forma conjunta com adubo azotado a fim de aumentar a disponibilidade do mesmo no solo.

Agradecimentos

O primeiro autor realizou o presente trabalho no âmbito de uma bolsa de pós-doutoramento concedida pela fundação Alfonso Martín Escudero (Espanha).

Referências

- Araújo, M.C., Madeira, M., Hilário, L., Marques, P.L.P. 2004. Efeito da cinza de biomassa florestal no crescimento de plantas de *Eucalyptus globulus* e nas características do solo. *Revista de Ciências Agrárias*, 27(1): 99-112.
- Clapham, W.M., Zibilske, L.M. 1992. Wood-ash as a liming amendment. *Commun. Soil Sci. Plant Anual*. 23, 1209-1227.

- Cortez, N., Madeira, M., Marques, P.J.P., Araujo, M.C. 2001. Influência da aplicação de cinza de biomassa florestal na produção de plantas forrageiras e nas características do solo. *Revista de Ciências Agrárias*, 24 (3 e 4): 144-157.
- Eriksson, H. 1998. Short-term effects of granulated wood-ash on forest soil chemistry in SW and NE Sweden. *Scandinavian J. Forest Research*, Supplement 2, 23-32.
- Fritze, H., Smolander, A., Levula, T., Kitunen, V., Mälkönen, E., 1994. Wood-ash fertilization and fire treatments in a Scots pine forest stand: effects on the organic layer, microbial biomass, and microbial activity. *Biol. Fertil. Soils* 17: 57-63.
- Kahl, J.S., Fernandez, I.J., Rustad, L.E., Peckenham, J. 1996. Threshold application rated of wood ash to an acidic forest soil. *J. Environ. Qual.* 25: 220-227.
- Neale, S.P., Shah, Z., Adams, W.A. 1997. Changes in microbial biomass and nitrogen turnover in acidic organic soils following liming. *Soil Biol. Biochem.* Vol. 29 (9/10): 1463-1474.
- Perkiömäki, J., Fritze, H. 2002. Short and long-term effects of wood ash on the boreal forest humus microbial community. *Soil Biology & Biochemistry*, 34: 1343-1353.
- Solla-Gullón, F., Rodríguez- Soalleiro, R., Merino, A. 2001. Evaluación del aporte de cenizas de madera como fertilizante de un ensayo en laboratorio. *Invest. Agr.: Prod. Prot. Veg.* Vol. 16 (3): 379-393.
- Vance, E.D., 1996. Land application of wood-fired and combination boiler ashes: an overview. *J. Environ. Qual.* 25: 937-944.
- Weber, A., Karsisto, M., Leppänen, R., Sundman, V., Skujins, J. 1985. Microbial activities in a Histosol: effects of wood ash and NPK fertilizers. *Soil Biol. Biochem.* 17, 291-293.
- Zimmermann, S., Frey, B. 2002. Soil respiration and microbial properties in an acid forest soil: effects of wood ash. *Soil Biology & Biochemistry* 34: 1727-1737.

VALORACIÓN DE RESIDUOS DE INDUSTRIAS APÍCOLAS PARA SU UTILIZACIÓN COMO FERTILIZANTES DE LIBERACIÓN LENTA

M.A. Gómez Sánchez, M.I. González Hernández y M.R. Morales Corts.

Facultad de Ciencias Agrarias y Ambientales, Universidad de Salamanca, C/ Filiberto Villalobos, 119, 37007 Salamanca (España). geles@usal.es, mimg@usal.es.

Study of the value of beekeeping industry by-product “carozo” as slow-release fertilizer

Abstract

The main material addressed in the present study is known in Spain as “carozo”. This is an organic residue from scraped honeycombs (after heating), but mainly derives from wax extraction and the renovation of old combs. “Carozo” comprises mainly organic substances. Nowadays, it could be considered an underused bio-product instead of the predominance of Spain in the European wax production. The “carozo” production in Spain is above 1.300 Mg/year derived from 2 Gg/year wax production. The aim of this job is to determine the suitability of the carozo for the agronomical use, and to analyse physical and chemical composition and specific characteristics of this residue. In order to obtain the adequate structure to get a slow-release of nutrients, we have tested different granulations by mixing carozo with materials as plaster, gypsum and calcium superphosphate. Carozo presents an important nutritional potential to be use as biofertilizers (N: 6%, CIC: 51%, MO: 75%). Also, we have obtained appropriated pellets that could be used as a slow-release fertilizer.

Keys words: Slow-release fertilizer, nitrogen fertilizer, waste remediation.

Palabras clave: Carozo, Biofertilizante, Granulado.

Introducción

Muchos de los materiales que se utilizan como biofertilizantes son subproductos de actividades agrícolas o industriales que encuentran así una aplicación que contribuye a una mejora de la calidad medioambiental. El material objeto de estudio en este trabajo se conoce con el nombre de “carozos” y es un subproducto orgánico de la extracción de cera de la industria apícola.

La producción de la cera procede sobre todo de la renovación periódica de los panales, que debe realizarse al menos cada tres o cuatro años (Figura 1). En primer lugar, se separan los panales y otros restos de cera (especialmente de los opérculos, que son capas finas de cera que tapan las celdillas donde se deposita la miel) de los cuadros mediante vapor de agua, y el conjunto se funde en agua hirviendo y se centrifuga, separando después la cera por diferencia de densidad mediante decantación. La operación de refinado no es realizada por todos los apicultores, sino que se concentra en determinados lugares, lo que hace que los subproductos de esta extracción también estén concentrados, facilitándose de este modo su distribución y utilización. Además de su aplicación en la industria, una vez refinada, la principal aplicación de la cera es la realización de nuevos panales (Cegarra, 1995).

En este proceso de obtención de cera se obtienen los “carozos” (Figura 2), subproducto orgánico de la extracción de cera de la industria apícola, que están compuestos principalmente por sustancias orgánicas procedentes de larvas y mudas de las polillas que atacan a la colmena, larvas y mudas de las propias abejas, una pequeña cantidad de cera no extraída y una porción importante de polen (Morales *et al.*, 1999).



Figura 1. Panales de cera.



Figura 2. Pila de carozos.

Para determinar el nivel de producción de carozos hemos de referirnos a las cifras de la industria apícola. En España hay 2.464.601 colmenas (MAPA, 2003) siendo el país europeo con mayor número de éstas y con mayor proporción de apicultores profesionales (Vidal, 1998), es pues una cantidad importante que, sobre todo en algunas zonas, puede representar una base importante de fertilización. Los productos que se obtienen en la industria apícola son, por orden de importancia: miel, cera, polen, jalea real, propóleo y apitoxina. En cuanto a la producción de cera, en España se producen un total de 2.090.318 kg/año, siendo las Comunidades con mayor producción Extremadura (772.000 kg/año), Andalucía, Murcia, Castilla-La Mancha y Castilla y León (184.611 kg/año). Es un sector de notable importancia económica, especialmente en estas regiones españolas. Se estima, por parte de los productores, que el rendimiento del proceso de extracción es de un 60%, luego para obtener esos dos millones de Kg anuales de cera refinada se producirán 1.333.333 Kg/año de carozos.

Hasta el momento, este subproducto no tiene ninguna aplicación específica. En ocasiones, algunos productores de cera han empleado este material en la fertilización de terrenos hortícolas cercanos a las áreas de producción, apreciando en estos una cierta mejora frente a los no abonados, pero su utilización presenta alguna dificultad de tipo físico, reflejado en una disminución de la permeabilidad por encostramiento superficial, al impactar el agua de riego o lluvia sobre el producto repartido en el campo. Por tanto, podríamos considerar a los carozos como un bioproducto no aprovechado en la actualidad.

Pensamos que, para su utilización como fertilizante sería conveniente una presentación en forma de gránulo que facilitaría el manejo y la distribución. Además, debido a la presencia importante de cera en la composición del carozo, el comportamiento de los gránulos, en cuanto a la liberación de nutrientes, permitiría asimilarlos a un fertilizante orgánico natural de liberación lenta. Debido a la buena demanda comercial que presentan los fertilizantes de lenta disponibilidad y la aceptable gestión de estos fertilizantes desde el punto de vista Medio Ambiental, se está intentando obtener con los carozos un biofertilizante que permita disponer su carga nutricional en forma pausada, según las necesidades existentes en las distintas etapas del cultivo. Tal y como señalan Cadahía *et al.* (2003), en este tipo de fertilizantes el ritmo de liberación de elementos nutritivos es similar al de exportación de las plantas, evitándose así la contaminación y la incidencia negativa sobre el proceso de micorrización. Además, con este tipo de fertilizantes es más fácil realizar una producción agrícola integrada de altos rendimientos conservando la fertilidad del suelo y reduciendo los riesgos ambientales. De hecho, su mayor eficiencia puede permitir reducir las cantidades de abono a aportar, entre un 20 y 30 % (Urbano, 1999).

Por todo ello, el objetivo de este trabajo es determinar las condiciones más adecuadas para el uso agronómico de los carozos y analizar, desde el punto de vista físico y químico, la composición y características específicas de este residuo.

Materiales y Métodos

El material utilizado en este estudio son los “carozos” procedentes de una industria apícola situada en las proximidades de Salamanca (España).

Se procedió a la recogida de dichos carozos que habían sufrido un compostaje natural durante 6 meses en la propia instalación industrial. A continuación, el material recogido fue picado, con el fin de homogeneizar el tamaño del residuo ya que, por su procedencia heterogénea, era muy desigual.

Para poder alcanzar una estructura que posibilitara la liberación gradual de los nutrientes, y en base a alcanzar una buena estructura física que elimine el problema de formación de costras, se realizaron, como primer paso, pruebas de granulación empleando carozos mezclados con distintas proporciones de los siguientes materiales: escayola, yeso y superfosfato de calcio. Para ello, se introdujeron las distintas mezclas en un tambor rotatorio, siendo necesario para que dicha granulación prosperase la aplicación de humedad y calor, durante el proceso de rotación.

Se llevaron a cabo 11 pruebas que se especifican a continuación:

Figura 3. Gránulos obtenidos.

Carozo sólo.

Carozo con yeso: 1 Carozo: 1 Yeso.

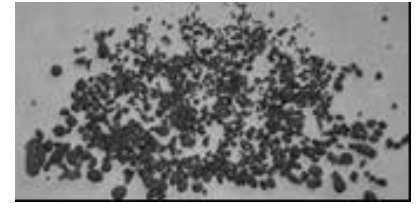
1 Carozo: 0,75 Yeso.

1 Carozo: 0,50 Yeso.

Carozo con escayola: 1 Carozo: 1 Escayola (Fig,3).

1 Carozo: 0,75 Escayola.

1 Carozo: 0,50 Escayola.



Carozo con superfosfato cálcico: 1 Carozo:1 Superfosfato

1 Carozo: 0,75 Superfosfato

1 Carozo: 0,50 Superfosfato

En segundo lugar, se ha procedido a analizar tanto en el carozo, como los granulados, teniendo en cuenta los parámetros que deben valorarse en materiales que van a ser utilizados como fertilizantes y que han sido regulados según el Real Decreto 824/2005 de la Normativa Española.

Así, se han realizado las siguientes determinaciones: humedad, materia seca, pH (1:2,5), CE en pasta saturada, CIC por el método del acetato amónico; C, S y N (Autoanalizador *LECO*-2000), P total y asimilable (Kalra y Maynard, 1991); K total, asimilable y de cambio, Ca total, asimilable y de cambio, Mg total, asimilable y de cambio, B por espectrofotometría con $\lambda = 420\text{nm}$; Fe, Cu, Zn y Mn mediante digestión ácida con ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico y ácido bórico, y posterior medida en Absorción Atómica, encontrándonos algunas dificultades derivadas, posiblemente, de su naturaleza intermedia entre compuesto orgánico y mineral.

Resultados y discusión

Respecto al primer objetivo de este trabajo consistente en la formación de gránulos adecuados para la utilización del carozo como fertilizante, tenemos que decir que hemos obtenido resultados positivos en 7 de las 10 pruebas:

Con yeso: 1 Carozo: 1 Yeso.

1 Carozo: 0,75 Yeso.

Con escayola: 1 Carozo: 1 Escayola.

1 Carozo: 0,75 Escayola.

Con superfosfato cálcico: 1 Carozo:1 Superfosfato.

1 Carozo: 0,75 Superfosfato.

1 Carozo: 0,50 Superfosfato.

En estos 7 casos se formaron agregados granulares de tamaño adecuado. Se considera que un producto es granulado cuando más del 90 % de las partículas tienen un diámetro comprendido entre 1 y 4 mm (Urbano, P., 1999).

Por otro lado, entre los resultados obtenidos en las pruebas analíticas, cabe destacar que el porcentaje de humedad de los carozos es del 15,3 %, mientras que el de los granulados se sitúa en torno al 4% lo que indica una mayor compactación y, por tanto, mayor facilidad para la distribución mecanizada de los gránulos. En función de este hecho y a falta de conocer su comportamiento en maceta, los más adecuados para su utilización, según su estructura, son los que tienen una proporción de 1 carozo: 1 yeso y 1 carozo: 0,75 superfosfato.

El pH es ácido en todos los casos, alcanzando el valor de 4,9 en los carozos, y disminuyendo sensiblemente hasta 3,0 en los gránulos elaborados con superfosfato. La explicación a esta bajada tan acusada del pH en los granulados con superfosfato podría deberse a la disociación de los iones fosfóricos. Estos valores de pH harían desaconsejable la utilización de esta combinación para los suelos ácidos, aunque, por otro lado, consideramos que puede ser de gran utilidad en los casos en que se necesite disminuir el mismo.

Respecto al contenido en materia orgánica (obtenida por calcinación y diferencia de peso), el carozo tiene una proporción muy elevada, más del 75%; sin embargo, los granulados presentan un contenido sensiblemente menor, aunque en todos los casos está por encima del 35%, superándose, por

tanto, el valor de referencia 30 % sobre materia seca para ser considerados con valor fertilizante (Danés y Boixadera, 2001).

Dentro de los componentes de la misma, hay que destacar que el C es el más abundante, la buena aportación de N (tal vez lo más atractivo desde el punto de vista nutricional), y también de P, con valores que permiten una consideración óptima para su uso como fertilizante. En las combinaciones consideradas, se mantienen valores importantes en este elemento, aunque no tendremos en cuenta aquellos en donde se incorpora en forma de superfosfato como compuesto adicional de la combinación seleccionada. Por los valores de la relación C/N podemos deducir que en las muestras consideradas el proceso de humificación ha sido intenso y realizado en buenas condiciones.

Fig. 4. Relación entre dos métodos de determinación de M.O.

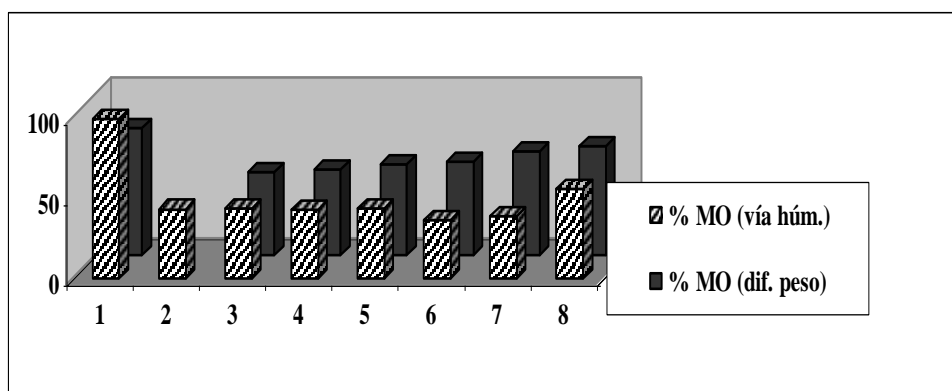
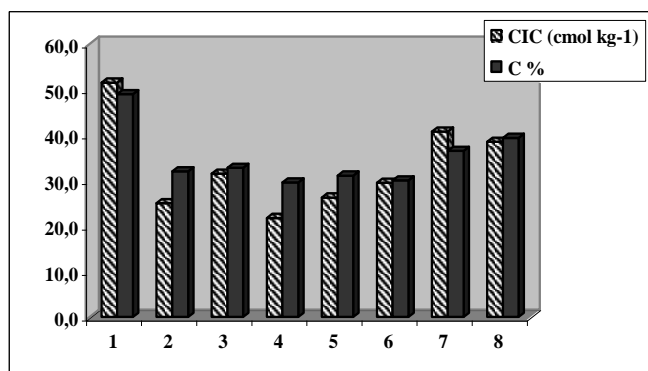


Tabla 1. Valores fisicoquímicos y bioquímicos de las muestras seleccionadas.

	pH	CE dS m ⁻¹	P mg L ⁻¹	S %	C %	N %	CIC cmol Kg ⁻¹	C/N	V%
Carozo	4,92	8,9	22,74	0,67	49,0	6,1	51.49	8,07	35,5
1C:1Y	5,35	10,3	7,7	3,61	32,0	3,0	24.99	10,57	137,3
1C:0,75Y	5,82	10,2	6,75	3,50	32,8	3,7	31.49	8,95	132,6
1C:1Ey	4,74	9,3	21,5	3,43	29,6	3,1	21.74	9,6	44,7
1C:0,75Ey	5,12	11,0	22,42	3,20	31,1	3,3	26.24	9,52	42,5
1C:1Sf	3,12	15,4	46,35		30,0	3,1	29.49	9,67	94,1
1C:0,75Sf	3,18	14,4	41,16	3,64	36,5	3,6	40.74	10,2	24,8
1C:0,50Sf	3,39	13,7	31,08	3,08	39,3	3,9	38.49	10,06	32,4

Figura 5. Relación entre el C y la CIC.



Como la naturaleza de los carozos es netamente orgánica, la capacidad de intercambio catiónico debe basarse fundamentalmente en las posiciones de cambio correspondiente a la M.O. De ahí, que se aprecie una buena relación entre estos dos parámetros como se muestra en la Fig 4. Igualmente, se observa que ésta es mucho más próxima para el carozo natural que en las distintas combinaciones, invirtiéndose incluso, en algunas de ellas la relación existente.

Si se hace referencia a los elementos considerados como nutrientes secundarios, podemos observar que la disponibilidad que presentan las distintas muestras respecto a Ca, Mg y K es más que suficiente para responder a las necesidades de las plantas, y habrá que indicar para el Ca, la misma observación que se ha hecho anteriormente para el P. La proporción de estos elementos en la forma de cambio es importante, no considerando los valores de este elemento en las muestras que se han preparado con yeso y escayola donde los valores están enmascarados por una fuerte solubilización de los mismos. Esta elevada concentración de elementos de cambio hace que el porcentaje de saturación V, (Tabla 1) sea muy elevado, muy por encima de lo que cabría esperar si nos atenemos a los valores de pH obtenidos. Sin embargo, esos altos valores del porcentaje de saturación están respaldados por los de la conductividad eléctrica, CE (Tabla 1) indicativos de la presencia en disolución de importantes cantidades de sales solubles.

La presencia de los micronutrientes en los carozos es también cuantitativamente importante, disminuyendo en general para las combinaciones seleccionadas de forma poco ostensible, por lo que dado los mínimos requerimientos que necesita la planta de estos elementos, podemos asegurar una buena disponibilidad en los elementos considerados. Todos ellos pueden encontrarse en forma de complejos quelatos que en algunos casos pueden controlar la biodisponibilidad en función de las características de la M.O. de los carozos.

Figura 6. Relación entre las distintas formas de Ca.

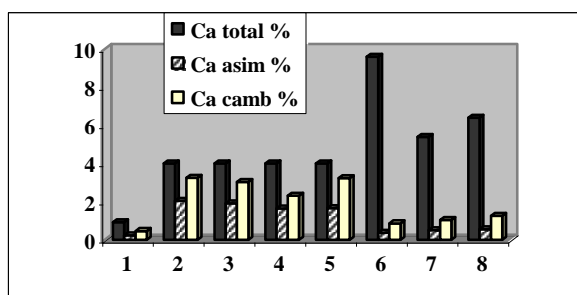


Figura 7. Relación entre las distintas formas de Mg.

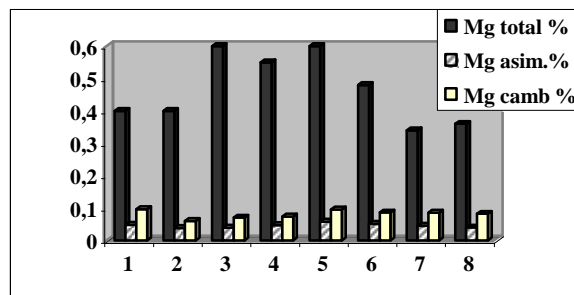


Figura 8. Relación entre las distintas formas de K.

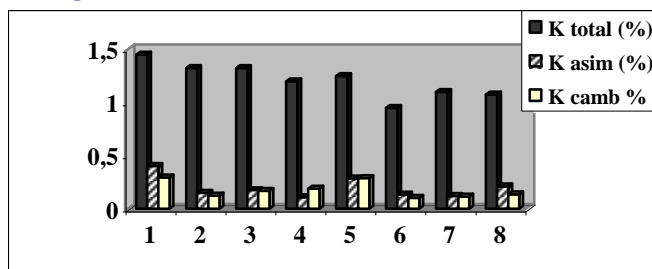


Tabla 2. Micronutrientes.

	Cu %	Fe %	Mn %	Zn %	B (mg/kg)
Carozo	4,0 10 ⁻³	0,3	4,0 10 ⁻³	0,037	0,734
1C:1Y	2,5 10 ⁻³	0,44	4,0 10 ⁻³	0,023	0,819
1C:0,75Y	3,0 10 ⁻³	0,39	5,0 10 ⁻³	0,035	0,757
1C:1Ey	3,0 10 ⁻³	0,23	2,3 10 ⁻³	0,027	0,426
1C:0,75Ey	2,5 10 ⁻³	0,23	2,7 10 ⁻³	0,023	0,592
1C:1Sf	2,0 10 ⁻³	0,23	2,0 10 ⁻³	0,025	0,556
1C:0,75Sf	2,0 10 ⁻³	0,23	2,5 10 ⁻³	0,03	0,619
1C:0,50Sf	3,0 10 ⁻³	0,22	2,3 10 ⁻³	0,028	0,715

Conclusión

Los carozos son materiales con un potencial nutricional importante para ser utilizado como biofertilizantes. El alto contenido en M.O. ayuda a mantener la estructura del suelo y permite la fácil utilización de los nutrientes que van asociado a ella. La presencia de cera en proporciones importantes entre sus componentes nos sugiere que puede encontrarse combinaciones adecuadas de este producto para conseguir que la disponibilidad de los componentes en la forma requerida para considerarlo como un biofertilizante de lenta disponibilidad.

Bibliografía

- Burés, S. 1997. "Sustratos". 340 pág. Ediciones Agrotécnicas, Madrid.
- Cadahía, C., De la Cueva, C. y Frutos, I. 2003. "La forestación de suelos yesosos salinos mediante fertilizantes naturales de liberación lenta". Boletín Agrario Nº 37: 23-26. Consejería de Economía e Innovación Tecnológica. Comunidad de Madrid.
- Cegarra, G. 1995. "Producción y comercialización de los productos apícolas en España". En: Prost, J.P. Apicultura: pág. 711-726. Ed. Mundi-Prensa, Madrid.
- Danés, R. y Boixadera, J. 2001. "Aspectos generales a considerar en la planificación y gestión de la aplicación de residuos orgánicos al suelo". En «Aplicación agrícola de residuos orgánicos», Boixadera, J. y Teira, M.R. (eds): pág. 79-104. *Edicions de la Universitat de Lleida*, Lleida (España).
- Kalra, Y. P. y Maynard. 1991. "Methods manual for forest soil and plant analysis". Northern Forestry Centre: Pp. 74-77. Canadá.
- Morales, R. y Álvarez, S. 1999. "Aplicación de residuos apícolas en sustratos hortícolas". Agricultura. Nº 799. España.
- Real Decreto 824/2005 del Ministerio de la Presidencia, de 8 de julio sobre productos fertilizantes. BOE Nº 171: pág. 25592-25669. España.
- S.G. Estadísticas Agroalimentarias. 2003. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (MAPA). www.mapa.es.
- Urbano, P. 1999. "Utilización de fertilizantes con liberación controlada de nutrientes". Vida Rural Nº 82: 37-40. Madrid.
- Urbano, P. 1999. "Tratado de Fitotecnia General". Ediciones Mundi-Prensa. Madrid. 895 pp.
- Vidal, F. 1997. "Panorámica del mercado de la miel en España". Agricultura. Nº 774: 24-32.

ESTUDIO DE LA PLANTA DE NOPAL *OPUNTIA FICUS INDICA* EN LA BIORREMEDIACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS POR PLOMO, CADMIO, CROMO Y ARSÉNICO, EN EL ESTADO DE TLAXCALA, MÉXICO

José Antonio Guevara García*, Marina Netzahual Nava, Alfonso Domínguez Morales, Virginia Montiel Corona, Ana Line Vázquez Larios

Laboratorio de Investigación en Bioinorgánica y Biorremediación (LIByB). Departamento de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología. Universidad Autónoma de Tlaxcala. Calzada Apizaquito S/N. Apizaco, Tlax. Apdo. Postal No. 140, Apizaco, Tlax, México.

*Autor para enviar correspondencia; correo electrónico: jaguevar@yahoo.com.

*Study of the plant of nopal *Opuntia ficus indica* in the bio-remediation of grounds contaminated by lead, cadmium, chromium, and arsenic, in the state of Tlaxcala, mexico*

Abstract

Plants of nopal *Opuntia ficus indica* were sown in plastic bags in controlled conditions within a tunnel to avoid direct rainfall. Part of the plants was watered with water of different parts of the Zahuapan river, and the rest was watered with prepared solutions of mercury, cadmium, lead, chromium, arsenic, and iron. The irrigation lasted four weeks, spilling a liter in each plant every 3 days, using 3 plants by metallic solution or type of water of the river. From each plant, samples of the center of the racket nearest the substrate were taken. The water samples were analyzed according to USEPA method 200.7, whereas for the plants and the substrate, USEPA method 6010 was used. The digested extracts were analyzed to determine the metal content with an ICP-OES Perkin-Elmer equipment, Optima model 2000 DV. The heavy metal concentration in the water of river did not exceed the metallic allowed maximum limit for agricultural irrigation, with exception of arsenic, where the maximum limit is 4.0×10^{-4} mg/ml and the found value was 1.04×10^{-3} mg/ml. A correlation between the arsenic concentrations in the irrigation water and plant tissues was found (coefficient of correlation 0.9241), therefore the nopal plant can accumulate arsenic. With respect to the controlled irrigation, the variance analysis indicated that the plant accumulates chromium ($p = 0.002$) and cadmium ($p = 0.039$) to any concentration of these metals in the irrigation water. It accumulates lead from a concentration of 0.25 mg/ml; and, it does not have significant accumulation of zinc ($p = 0.065$) and iron ($p = 0.34$), although the basal levels of these metals in the plant are important. From this investigation it is concluded that the plant of nopal *Opuntia ficus indica* has a potential to be used in the bio-remediation of grounds contaminated by arsenic, lead, cadmium and chromium, being necessary additional studies to establish the best experimental conditions and to determine the saturation concentrations that can reach these metals.

Key words: Nopal, bio-remediation, chromium, cadmium, lead, arsenic.

Palabras Claves: Arsénico, biorremediación, cromo, cadmio, nopal, plomo.

Introducción

Los metales son componentes naturales en el suelo. La contaminación, sin embargo, ha sido resultado de actividades industriales, como la minería y la industria de la transformación de metales y de la producción de combustibles, de fertilizantes, así como la aplicación de pesticidas, y la generación de desperdicios municipales (Sastre y col. 2002).

El suelo actúa como un sistema depurador capaz de impedir o ralentizar la movilidad de diversos contaminantes, determinando en gran medida la calidad de los sistemas con los que se relaciona, como el agua, el aire o la biosfera. Cada suelo tiene una capacidad de depuración que depende de sus propiedades (textura, contenido en materia orgánica, capacidad de intercambio iónico, contenido en óxidos, pH, superficie específica y contenido en carbonatos, fundamentalmente). Cuando se alcanza ese límite el suelo deja de ser eficaz e incluso puede funcionar como “fuente” de sustancias tóxicas tanto para los organismos que viven en él como para los sistemas con los que se relaciona (García-Navarro, 2003).

La Fitorremediación usa la capacidad natural de plantas para extraer elementos del suelo y los distribuyen entre la raíz, el tallo, hojas, flores y frutas, dependiendo el proceso biológico en el cual el elemento está implicado (Montiel y Guevara, 2005).

Por citar algunas plantas con capacidad de fitorremediación tenemos: la especie *Brassica napus*, que acumula preferentemente cadmio y cinc del suelo (Rosst y col., 2002); la especie *Lupinus albus*, que es bastante tolerante a la presencia de metales tóxicos como Pb(II), Cr(III), Hg(II) y Cd(II) (Ximénez-Embún y col., 2002); la especie *Discaria americana*, planta nativa de Argentina que acumula gran cantidad de cinc (Curato y col., 2002); la especie *Spartina marítima*, de los litorales atlánticos europeos meridionales desde el sudoeste de España hasta Bélgica y el sur de Gran Bretaña, que acumula hierro, arsénico, plomo y cobre (Figueroa-Clemente y col., 1999); la especie *Amaranthus blitoides*, que acumula arsénico, cobre y plomo (Alcántara y col., 2001); la especie *Brassica napus*, que crece en Inglaterra, India y Norteamérica, y que acumula cadmio, cinc y cobre (Rossi y col., 2002); la especie *Trifolium repens*, conocido como trébol blanco, que acumula cadmio y plomo (Salgado-Álvarez y col., 2003); y, la alfalfa (*Medicago sativa*), que acumula grandes cantidades de cadmio y cinc (Rivas y col., 2003).

Una especie vegetal de gran abundancia y adaptabilidad como es el nopal puede ser de gran utilidad para proporcionar información acerca de la afectación por iones metálicos pesados en los cultivos, además, al ser una planta suculenta, es posible que acumule una cantidad importante de iones metálicos tóxicos, existiendo un gran potencial de fitorremediación en esta planta para regenerar el suelo contaminado por metales pesados.

El nopal es utilizado como alimento en humanos y como forraje en ganado, se encuentra presente en la región y se puede cosechar en cualquier época del año, además se encuentra en todo tipo de terreno y concentra una gran cantidad de agua del subsuelo y sus hojas se conservan fácilmente. Por otro lado, el nopal es conocido por su alto contenido en iones metálicos: Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} . Entre los metales de transición se ha encontrado un alto contenido de manganeso(II) y cantidades discretas de hierro(III) y de cinc(II) (Gurrieri y col., 2000).

Nuestro objetivo es desarrollar metodologías para monitorear los niveles de contaminación en los suelos y cultivos que crecen en las riberas del río Zahuapan o que son regadas con estas aguas, además de estudiar procedimientos de biorremediación con el nopal. En el estado de Tlaxcala, en más de la mitad de su superficie total es posible la agricultura mecanizada, con cultivos anuales y permanentes. Sin embargo, uno de los factores que han limitado el desarrollo de este estado es la contaminación del efluente principal: el río Zahuapan. Entre las industrias que descargan metales pesados en los suelos y ríos se cuentan las agroquímicas, la de textiles, las acereras y la de acumuladores.

Materiales y métodos

*Siembra del nopal *Opuntia ficus indica**

La raqueta o planta madre se obtuvo del rancho “El Batán” ubicado en carretera Apizaco-Huamantla, lo que garantiza sanidad y calidad en las raquetas, cumpliendo con las siguientes cualidades: Presencia de buen vigor, libre de plagas y enfermedades, sin malformaciones físicas, el tamaño mínimo de 30 cm de ancho por 20 cm de largo, buen grosor. La raqueta se dejó de 15 a 20 días para que se realice la cicatrización. Se preparó el sustrato de arena y tierra en una relación 4:3 y se procedió a plantar en bolsas de plástico negro para vivero. La raqueta se sembró colocándola en posición vertical y cubriéndola con la mezcla de tierra y arena hasta un tercio o un medio de la penca (10 a 15 cm). Se realizó el primer riego con agua potable para la estabilización de la planta. Estos nopales se colocaron dentro de un microtúnel con lo que se evitó el riego por lluvia.

Riego de las plantas con agua del río Zahuapan

Se muestreó agua en los sitios del programa de muestreo para monitoreo del Río Zahuapan de la Dirección General de Ecología (DGE) del Gobierno del Estado de Tlaxcala. Los muestreos se realizaron en garrafones plásticos de 20 L (dos por cada punto de muestreo y el blanco), tomando una muestra de cada uno en frascos de PET y colocados en el refrigerador. Como blanco se utilizó una muestra de agua potable del Departamento de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología. Se procede a

regar los nopales cada 3 días (12 raquetas por cada punto de muestreo y la muestra estándar), hasta la obtención de retoños de la primera penca con una longitud aprox. de 10-15 cm.

Riego de las plantas con soluciones de metales pesados

Se prepararon las siguientes soluciones de sales metálicas, utilizando reactivos grado analítico: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 0.08M, 0.04M y 0.02M; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 0.04M, 0.02M y 0.01M; $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$, 0.1M, 0.05M y 0.02M; CdCl_2 , 0.05M, 0.02M y 0.01M; y, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, 0.1M, 0.05M y 0.02M (Ximénez-Embún y col., 2002). Se llevó a cabo el riego por cuatro semanas, vertiendo un litro en cada planta cada tercer día, utilizando tres plantas para cada concentración de una solución metálica, más tres plantas regadas con agua limpia, para un total de 48 plantas de nopal utilizadas.

Muestreo de las plantas

De cada planta se tomaron muestras en cuadros de 3 a 5 cm del centro de la raqueta más cercana al sustrato. Las muestras se secaron a 65 °C, y posteriormente se molieron en un molino de acero inoxidable.

Preparación de las muestras

Las muestras de agua se analizaron de acuerdo con el método 200.7 de USEPA (USEPA, 1985). Las muestras de sustrato se trataron según el método 6010 de USEPA (USEPA, 1986), y de las plantas se procesaron de acuerdo al método 3052 de USEPA (USEPA, 1995). Se colocaron 10 mg de cada muestra en una bomba de digestión de teflón, se añadieron 10 mL de ácido nítrico y se digestaron en horno de microondas por 10 min.

Análisis de metales por ICP

Se utilizó un equipo Perkin-Elmer de Inducción de Plasma Acoplado, modelo Optima 2000 DV, con detección por espectrometría de emisión óptica. El equipo se calibra con estándares de 0.01, 0.001 y .0002 mg/L de soluciones patrón de Zn, Pb, Cd, Cr y Fe. Se utilizó un flujo de gas de 12.0 L/min, tiempo de integración de 3 s, y tres repeticiones por solución problema. La línea base de la absorción de cada pico se corrigió utilizando dos puntos, y las curvas de absorción se integraron para obtener las correspondientes áreas bajo las curvas. Las concentraciones de las soluciones se determinaron a partir de la calibración de los estándares. Se utilizó un análisis de varianza (ANOVA) para la comparación de datos experimentales, con una diferencia significativa mínima (LSD) de $p < 0.05$ utilizando el programa STATA (STATA Co., 2003).

Resultados y Discusión

La concentración de metales pesados en el agua de río no rebasó el límite máximo permitido para riego agrícola, con excepción del arsénico, donde el límite máximo es 4.0×10^{-4} mg/mL y el valor encontrado fue de 1.04×10^{-3} mg/mL. En la Figura 1, se presenta la gráfica de correlación de los valores de concentración en agua de riego y en la planta de nopal. Es evidente que exista una correlación entre las concentraciones de arsénico en el agua de riego y en la planta de nopal. El coeficiente de correlación calculado es de 0.9241, el cual es bastante alto y permite asegurar que la planta de nopal es capaz de acumular As directamente del agua del río.

Con respecto al riego con soluciones de los iones metálicos pesados Cr, Pb, Cd, Zn, y Fe, el análisis de varianza indicó que la planta acumula cromo ($F = 17.54$ y $p = 0.002$) y cadmio ($F = 5.5$ y $p = 0.039$) a partir de soluciones de cualquier concentración de estos metales (Figura 2).

En la Figura 3, se muestra la gráfica correspondiente a la absorción de plomo y hierro en nopal. Para el plomo, los valores obtenidos de F y p (1.25 y 0.289, respectivamente), establecen que no hay diferencia significativa entre los grupos de plantas. Sin embargo, en este caso las plantas regadas con soluciones de 0.25 mg/ml de Pb se desprenden del grupo, y la comparación de medias por el método de Duncan demuestra que hay absorción significativa a partir de esta concentración, con un valor de alrededor de 100 μg de Pb por 100 g de muestra. Para la acumulación de hierro en nopal, el análisis de varianza tiene valores de 0.996 y 0.34 para F y p , respectivamente, lo que significa que el hierro no se

absorbe en la planta de manera significativa. Sin embargo, es de notar que el nivel basal de hierro en la planta es mayor que en el caso de cromo, cadmio y cinc.

Con respecto a la absorción de cinc en nopal. Los valores obtenidos de F y p fueron 4.29 y 0.065, respectivamente, de lo que se deduce que las concentraciones de cinc en las plantas regadas con soluciones de cinc no son estadísticamente diferentes a las concentraciones basales de este metal, es decir, la planta de nopal no tiene acumulación significativa de cinc.

Figura 1. Acumulación de arsénico en la planta de nopal *Opuntia ficus indica* regada con muestras de agua del río Zahuapan. La coordenada muestra la concentración del metal en el agua de río, mientras que la ordenada muestra la concentración alcanzada del metal en la planta regada con la correspondiente agua de río.

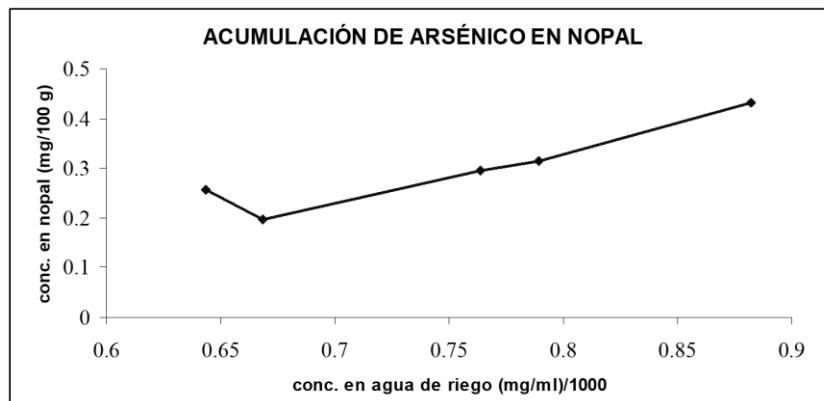


Figura 2. Acumulación de cromo y cadmio en la planta de nopal *Opuntia ficus indica*. La línea inferior indica la concentración basal del metal, con sus barras de error. La línea superior indica las concentraciones del metal encontradas en la planta con cada solución de riego, con las respectivas barras de error. Las barras de error son de ± 1 desviación estándar.

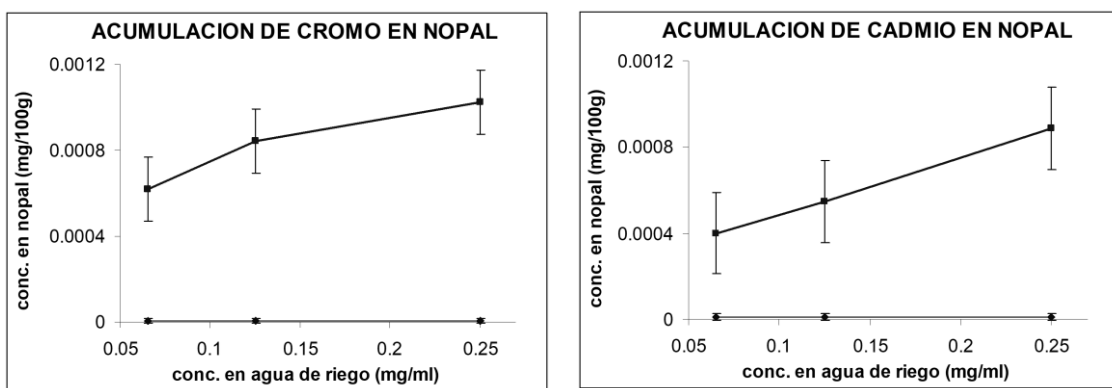
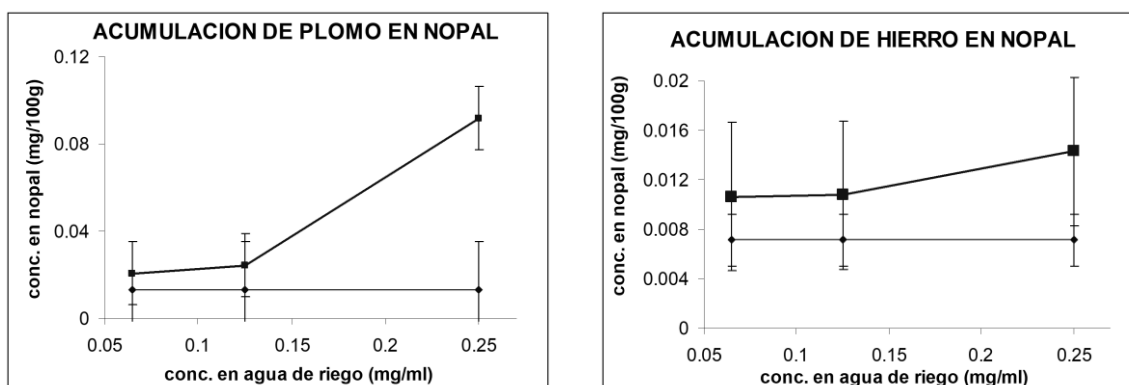


Figura 3. Acumulación de plomo y hierro en la planta de nopal *Opuntia ficus indica*. La línea inferior indica la concentración basal del metal, con sus barras de error. La línea superior indica las concentraciones del metal encontradas en la planta con cada solución de riego, con las respectivas barras de error. Las barras de error son de ± 1 desviación estándar.



Conclusiones

La planta de nopal *Opuntia ficus indica*, tiene un potencial para ser utilizada en la biorremediación de suelos contaminados por arsénico, plomo, cadmio y cromo, puesto que acumula metales a partir del agua de riego de manera diferenciada. La planta es capaz de absorber arsénico del agua de río, donde se encontró una concentración máxima de 1.04 mg/L, y un coeficiente de correlación de 0.9241. Con respecto al riego controlado, el análisis de varianza indicó que la planta acumula cromo ($p = 0.002$) y cadmio ($p = 0.039$) a cualquier concentración; acumula plomo a partir de una concentración de 0.25 mg/ml; y, no tiene acumulación significativa de cinc ($p = 0.065$) y hierro ($p = 0.34$). No es claro que exista absorción de hierro del agua de riego, ya que la planta tiene concentraciones de hierro en niveles importantes en forma natural.

Es necesario realizar experimentos adicionales para determinar las concentraciones máximas posibles de cadmio, cromo y plomo en la planta, y modelar las condiciones de contaminación de suelos encontradas en la región a partir de sustratos preparados.

Bibliografía

- Alcántara, E., Barra, R., Benlloch, M., Jorrín, J.V., Lora, A., Pujada, A., Requejo, R., Romeral, J., Roso, J., Sancho, E.D., Tena, M. (2001). Estudios orientados al desarrollo de técnicas de descontaminación metálica, mediante fitoextracción inducida y continua, de los suelos afectados por el vertido de las minas de Aznalcóllar. E.T.S. Ingenieros Agrónomos y Montes, Universidad de Córdoba, España.
- Cusato M., Tortosa R. D., Bartoloni N. (2002). Fitorremediación: Empleo de *Discaria americana*. Facultad de Agronomía de la Universidad de Buenos Aires. (CEQUIPE-INTI).
- Figuroa-Clemente, M. E., Luque-Palomo, J. C., Castillo-Segura, J. M. (1999). Cultivo de especies de *Brassica* en parcela experimental de la finca "El Vicario". Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía. Dpto. Biología y Ecología. Facultad de Biología. Universidad de Sevilla.
- García-Navarro, A. (2003). Gestión y conservación del suelo. Lección 4. Contaminación del suelo. Contaminantes específicos. Metales pesados. Departamento de Biología y producción de los vegetales. Universidad de Extremadura, Badajoz, España.
- Gurrieri, S., Miceli, L., Lanza, C.M., Tomaselli, F., Bonomo, R.P., Rizzarelli, E. (2000). Chemical characterization of Sicilian Prickly pear (*Opuntia ficus indica*) and perspectives for the storage of its juice. J. Agric. Food Chem., 48, 5424-5431.
- Hoffmann, C., Savric, I., Jozefaciuk, G., y Hajnos, M. (2002). Reaction of sewage farm soil to different irrigation solutions in a column experiment. Heavy metals and their leaching, J. Plant Nutr. Soil Sci., 165, 67-71.

- Lamghari, E.L., Kossori, R., Villaume, C., El Bootani E., Suavaire Y., Méjean L., (1996). Composition of pulp, skin and seeds of prickly pear fruit (*Opuntia ficus indica*). *Plant Foods for Human Nutrition*, 52, 263-270.
- Montiel Corona, V. y Guevara García, J.A. (2005). Empleo de plantas para la biorremediación de suelos contaminados por metales pesados. *Revista CiBIyT*, 1(2), 27-32.
- Rivas, C. A., Castañeda-Briones, M. T., García-Orozco, J. (2003). Estudio de la capacidad de fitorremediación de alfalfa en suelos contaminados con plomo y cadmio. UNAM - Azcapotzalco, México. Presentado en: III Congreso Iberoamericano de Física y Química Ambiental, Atlhuetzía, Tlaxcala, México.
- Rossi, G., Figliolia, A., Socciarelli, S., Penelli, B. (2002). Capability of *Brassica napus* to Accumulate Cadmium, Zinc and Copper from Soil. *Acta Biotechnol.* 22(1-2), 133-140.
- Rosst, G., Figliolia, A., Socciarelli, S., Pennelli, B. (2002). Capability of *Brassica napus* to accumulate cadmium, zinc and copper from soil. *Acta Biotechnol.* 22, 1-2, 133-140.
- Salgado-Álvarez, N., Castañeda-Briones, M. T., García-Orozco, J. (2003). Fitorremediación de suelos contaminados con cadmio y plomo, usando trébol blanco. UNAM-Azcapotzalco, México. Presentado en: III Congreso Iberoamericano de Física y Química Ambiental, Atlhuetzía, Tlaxcala, México.
- Sastre, J., Sahuquillo, A. y Vidal, M. (2002). *Analytica Chimica Acta*, 462, 59-72.
- STATA V.8. (2003). STATA Corporation. 4905, Lakeway Drive, College Station. Texas 77845, USA. <http://www.stata.com>.
- USEPA, 1985. Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometric Method for trace element analysis of water and wastes, Method 200.7 CLP-M, US Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio.
- USEPA, 1986. Test Methods for Valuating Solids Waste, vol. 1B. Laboratory Manual Physical/Chemical Methods, Cincinnati, OH, pp. 1-17.
- USEPA, 1995. SW-846 EPA Method 3052: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices, In Test Methods for Evaluating Solid Waste, 3rd edition, 3rd update; U.S. EPA: Washington, DC.
- Ximénez Embún, P., Rodríguez Sanz, B., Madrid Albarrán, Y., y Cámara, C. (2002). Uptake of heavy metals by Lupin Plants in Artificially contaminated sand: preliminary Results. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, 82, 11-12, 805-813.

MOVILIZACIÓN DE METALES EN SUELOS INDUCIDA POR LA PRESENCIA DE TENSIOACTIVOS

M.C. Hernández Soriano, M. D. Mingorance y A. Peña

Departamento de Ciencias de la Tierra y Química Ambiental. Estación Experimental del Zaidín (CSIC), Profesor Albareda 1, 18008 Granada (España). <mariadolores.mingorance@eez.csic.es>.

Overview of the effect of surfactants on mobilization of heavy metal from soil

Abstract: *The surfactants present in the soil from different sources can affect the solubility of heavy metals with the consequent environmental impact. Different kinds of commercial compounds (HDTMA TDTMA, Aerosol 22, Tween 80, Triton X-100, Glucopon 600 and SDS) and two agricultural co-adjuvants (Biopower and Etaldina) were tested using batch experiments. After four consecutive batch washings of the soil, 50-90 % of Cd, Cu and Zn were removed by anionic surfactants (Aerosol 22 and Biopower). Therefore, the desorption capacity of these chemical compounds will depend on their nature, on the solution pH and on the chemical form in which the metal is found in the soil. Solutions of alkaline pH favour the desorption of the mentioned metals, though further research is required to know the mechanisms involved. On the contrary Pb remains immobile in the soil solid phase under the conditions employed, without constituting a risk of water pollution.*

Keywords: *heavy metal; surfactant; soil; desorption; extraction*

INTRODUCCIÓN

Recientemente se ha considerado de interés la adición de tensioactivos al suelo para retener contaminantes orgánicos (Zhou et al, 2003; Lee et al 2004) e inorgánicos (Li, 2003) así como en tecnologías de remediación de suelos contaminados por compuestos orgánicos (Lee et al., 2002; Chu y Kwan, 2003) y metales (Mulligan et al., 1999 y 2001a y b). Estos compuestos poseen grupos polares y apolares que les permite interactuar con sustancias de diversa naturaleza presentes en el suelo pudiendo absorber tanto compuestos iónicos como no iónicos.

Los metales se acumulan en el suelo debido a prácticas agrícolas (fertilizantes, pesticidas, biosólidos, compost, enmendantes, etc.), a deposición atmosférica y/o actividades industriales (He et al., 2005). Aunque generalmente la mayor parte de los metales permanecen relativamente inmovilizados en el suelo durante cortos periodos de tiempo, la presencia en la solución del suelo de ciertos compuestos los convierte en especies químicas disponibles incrementando su impacto ambiental, como por ejemplo, la contaminación de aguas superficiales y subterráneas. El riesgo de contaminación, por tanto, es función de la disponibilidad química del metal que se estima a partir de su extracción mediante diferentes agentes químicos existiendo numerosos procedimientos analíticos basados en un extractante simple o bien en extracciones secuenciales.

La presencia de tensioactivos en la solución del suelo puede dar como resultado la desorción del metal de la fase sólida del suelo en formas más solubles en agua incrementando la concentración de metal en la solución del suelo y, consecuentemente aumentando su movilidad hacia otros compartimentos medioambientales.

El objetivo de este trabajo es evaluar, usando un suelo contaminado, la capacidad de tensioactivos comerciales, generalmente utilizados para remediación de contaminantes orgánicos, sobre la disponibilidad de metales pesados tales como Cd, Cu, Pb y Zn, que son considerados contaminantes peligrosos y están incluidos en la lista de los prioritarios, en suelos.

MATERIAL Y METODOS

Se utilizó un suelo de textura franco-limosa procedente de la Vega de Granada (España) con las siguientes características fisicoquímicas: pH 8,5; carbono orgánico, 0,92 %; capacidad de intercambio catiónico (CIC), 6,9 cmol/kg; capacidad de retención de agua, 27 %.

El contenido total de metales en el suelo fue determinado por espectrofotometría de absorción atómica previa digestión de la muestra con agua regia (Tabla 1). Como fracción de metal disponible para ser movilizada se consideró la cantidad de metal extraída por EDTA pH7 (Tabla 1).

Como soluciones extractantes se utilizaron tensioactivos catiónicos, aniónicos y no iónicos, así como dos soluciones con características tensioactivas que se utilizan como coadyuvantes en prácticas agrícolas (Tabla 2) a diversas concentraciones.

Los ensayos en “batch” se hicieron por duplicado agitando por volteo 0,5 g de suelo con 10 mL de solución a temperatura ambiente durante 24 h. A continuación, se separó el sobrenadante por centrifugación y se determinó el contenido en Cd, Cu, Pb y Zn y el pH. Se hizo una serie de 4 extracciones consecutivas adicionando 10 mL de solución fresca en cada etapa y recogiendo cada uno de los sobrenadantes para análisis de metales.

El porcentaje de metal extraído (%) se calculó comparando el contenido disponible-EDTA y la concentración de metal extraído con cada una de las soluciones de tensioactivo.

Tabla 1. Contenido de metales (mg/kg) disponibles y totales en el suelo de la Vega.

	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
EDTA pH 7	18	192	584	469
Total	18	246	638	877

Tabla 2. Características de los tensioactivos.

Nombre comercial	Fórmula	Tipo	Peso molecular	cmc ^a g/L	pH ^b	Abreviatura
TDTMA	Bromuro de tetradeciltrimetil amonio	catiónico	336	0,1	6	TD
HDTMA	Bromuro de hexadeciltrimetil amonio	catiónico	364	0,354	6	HD
Aerosol 22	Tetrasodio-N-(1,2-dicarboxietil)-N-octadecil sulfocinamato	aniónico	653	0,653	8	A22
SDS	Dodecil sulfato sódico	aniónico	288	2,38	8,5	SDS
Glucopon600	alquilpoliglucósido	no iónico		0,343	7,2	G600
Tween 80	Polioxietilensorbitan monooleato	no iónico	1311	0,0185	5,3	TW80
Triton X-100	Eter octilfenólico del decaetilenglicol	no iónico	650	130	6,2	TX100
Biopower	Alquiletersulfato sódico	aniónico		1,45 ^c	5	BP
Etdina	Nonilfenol-polietilenglicol éter	no iónico		1	6,4	ET

^acmc es la concentración micelar crítica.

^bMedido en una solución a la concentración indicada.

^cDosis de aplicación recomendada, g/L.

RESULTADOS Y DISCUSION

Ensayo preliminar

Los agentes tensioactivos, cuyo consumo en EE. UU. se estimó en 2,2 millones de toneladas (Greek, 1991), se han encontrado en suelos tratados con residuos o regados con aguas residuales (Vilkesø et al., 2002; Carlsen et al., 2002). Por ello, su presencia puede afectar a los metales que se encuentran en ese medio, ayudando a su movilización.

Los dos tensioactivos catiónicos, HD y TD, se ensayaron a la dosis en las que proporcionaron la máxima retención de distintos plaguicidas (metidation, diazinon, atrazina, dimetoato y malation) en estudios recientes (González et al, en prensa; Hernández et al, en prensa), y que fue la equivalente al 100 % de CIC del suelo. El TX100, TW80, SDS y el A 22, de los que no se disponía de datos previos, se ensayaron a concentraciones recogidas de la bibliografía. Los dos coadyuvantes agrícolas, BP y ET, se utilizaron en la dosis recomendada por el fabricante.

Los resultados del ensayo preliminar (Tabla 3) indican que TD, HD, G600, TW80 y ET no movilizan concentraciones significativas (< 1% del contenido disponible-EDTA) de Cd, Cu, Pb y Zn, en las condiciones ensayadas, no existiendo riesgo de movilización hacia la capa freática. El comportamiento de los dos tensioactivos catiónicos es contradictorio con el efecto encontrado por Li et al (2002), quien desorbe el Pb y Zn adsorbido en arcillas mediante lavados con sales de amonio cuaternario (quats), familia a la que pertenecen HD y TD. Los tensioactivos no iónicos, en cambio, no

se retienen tanto por la fase sólida del suelo y, por tanto, tienen menos capacidad para desorber los metales del suelo. No obstante, el TW80 que, de acuerdo con Franzetti et al. (2005), presenta una alta afinidad por la superficie de las partículas de suelo, tampoco consigue desorber cantidades apreciables de metales.

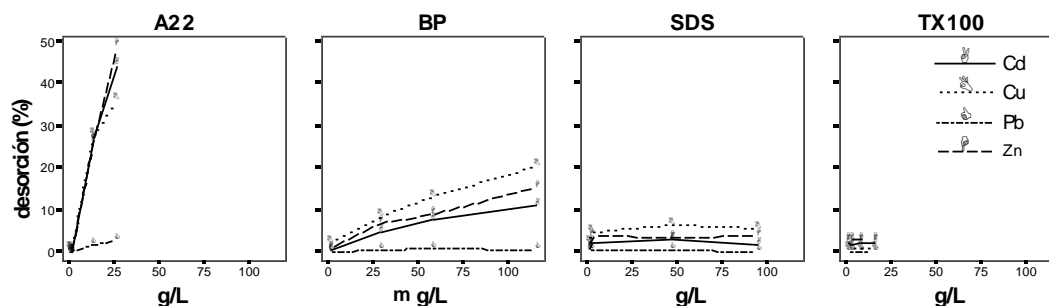
Tabla 3. Metales extraídos, expresados en porcentaje del contenido extraído con EDTA, por los tensioactivos ensayados.

	g/L	cmc	pH	Cd %	Cu %	Pb %	Zn %
TD	2,29	7	5	0	0	0	0,55
HD	2,48	23	8	0	0	0	0,37
A22	13,6	20	6,9	27,3	27,9	3,3	27
SDS	2,38	1	7,8	1,9	5,3	1,4	4,3
G600	0,343	1	8,1	0	0	0	0,24
TW80	0,016	1		0	0	0	0,30
TX100	0,79	20	7,1	1,9	1,1	0	3,1
BP	1,45	-	5	0,5	2,3	1,1	1
ET	1	-	6,4	0	1,2	0	0,1

Ensayos de desorción

Para el resto de los tensioactivos (TX100, SDS, A22 y BP), que proporcionaron desorciones apreciables de alguno de los metales, se ensayaron soluciones de diferentes concentraciones. También se hicieron varias extracciones consecutivas para evaluar la capacidad de extracción de metal de cada uno de los tensioactivos. Los resultados muestran que el incremento en la concentración de las soluciones de TX100 no produce un incremento significativo ($p > 0,05$) en la cantidad de metal extraída (Figura 1) que además es muy baja, $< 2\%$. En el caso del SDS se encontró un incremento significativo en la cantidad extraída (del 2 al 4 %) para todos los metales para soluciones de 1,0 concentración micelar crítica (cmc) que se mantiene constante a concentraciones superiores. El aumento de la concentración de las soluciones de A22 (Figura 1) incrementa la desorción de todos los metales del suelo y, para las soluciones de BP sólo se incrementa la cantidad extraída de Cu y Zn. Existe una regresión lineal ($y = bx$) significativa ($p < 0,05$) entre las concentraciones (x) de estos dos tensioactivos y la suma de las concentraciones de metales desorbidos del suelo (y). La pendiente, que representa la K_d (coeficiente de distribución) de la isoterma de desorción, es 13,3 para el A22 ($R^2 = 0,989$) y 0,894 para el BP ($R^2 = 0,952$). Este tipo de isotermas de desorción indica que el metal es liberado por intercambio iónico con las moléculas de tensioactivo, debido a que éstas tienen mayor afinidad por la superficie de los componentes de la fase sólida del suelo, dando lugar a la solubilización de una fracción de los metales retenidos.

Figura 1. Desorción de los metales del suelo en función de la concentración de tensioactivo en la solución extractante.

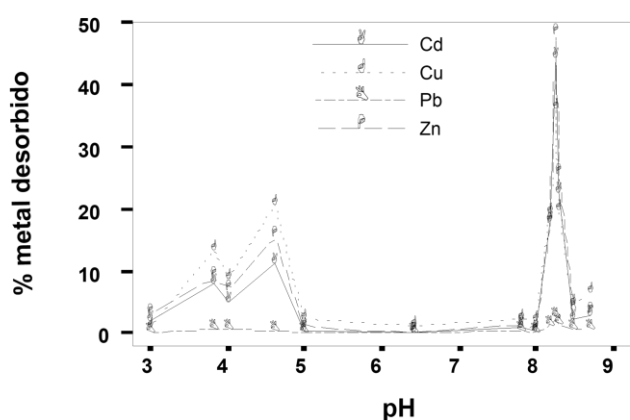


Como puede observarse, el orden de capacidad de extracción de los tensioactivos es A22>BP>SDS> TX. Dadas las bajas cantidades de metales desorbidas por el SDS y TX100 (<5 %) se descartan como posibles causantes de un aumento en la disponibilidad de los metales si son aplicados al suelo en el rango de concentraciones ensayadas. Los de carácter aniónico son los más efectivos, lo que está de acuerdo con Mulligan et al (1999) que encontró que los biosurfactantes son capaces de eliminar 70-100% del Cu, Pb y Zn en suelos contaminados y atribuyó su efecto al carácter aniónico de los mismos.

En cuanto a la movilidad de los metales éstos siguen el orden Zn≈Cd≈Cd> Pb. Los procesos que rigen la movilidad de los metales están controlados por diversos parámetros edáficos y especialmente por el pH. Por tanto, el pH de la solución de tensioactivo puede condicionar la solubilidad de los metales y participar en el proceso de desorción. En la Figura 2 aparecen dos rangos de pH en los que se incrementa la cantidad de metal desorbido, excepto para el Pb que no se ve afectado. Entre pH 4-5 se produce una desorción moderada mientras que entre 8-9 la desorción se triplica. El hecho de que la mayor extracción de los metales se produzca a pH alcalinos contradice la doctrina generalmente aceptada de que la absorción de metales en el suelo se incrementa con el pH lo que puede indicar que el proceso de movilización se deba, fundamentalmente, al intercambio con las moléculas de tensioactivo. Esta evidencia debe ser comprobada mediante investigaciones posteriores con objeto de esclarecer el mecanismo implicado.

Por otro lado, se ha encontrado que el valor del pH en el sobrenadante de la primera extracción oscila entre 7,5-8, independientemente del pH de la solución inicial, y el de la cuarta extracción alcanza los valores de 9-10. Esta tendencia también debe ser contrastada.

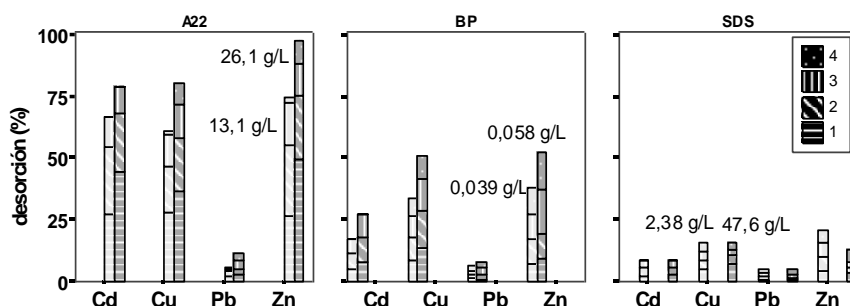
Figura 2. Efecto del pH de la solución extractante.



Extracciones consecutivas

Con objeto de evaluar la capacidad de desorción del A22, BP y SDS se llevaron a cabo 4 extracciones consecutivas (Figura 3). El BP no extrae más del 50% de Zn y Cu y en general extrae la misma cantidad en cada una de las etapas. En cambio, el A22 moviliza entre el 75-90% de Cd, Cu y Zn disminuyendo su capacidad de desorción al aumentar el número de etapas de extracción. El SDS desorbe escasas cantidades de metales incluso después de los cuatro lavados.

Figura 3. Metal extraído en cada una de las etapas para dos concentraciones de tensioactivos.



CONCLUSIONES

La presencia de tensioactivos en el suelo como consecuencia de medidas de remediación de compuestos orgánicos o de otras aplicaciones, podría movilizar Cd, Cu y Zn retenidos en el suelo ocasionando un riesgo de contaminación de otros compartimentos ambientales, en especial la capa freática. La capacidad de desorción de estos agentes químicos depende de su naturaleza, del pH de la solución y de la forma química en que se encuentre el metal en el suelo. Se ha encontrado que los tensioactivos aniónicos son los más efectivos. Soluciones de pH alcalino favorecen la desorción de estos metales necesitándose más investigación para conocer los mecanismos implicados. El Pb, en cambio, permanece inmovilizado en la fase sólida del suelo en las condiciones estudiadas no presentando riesgo de contaminación para las aguas.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa de la Junta de Andalucía (Ref. C03-046). Los coadyuvantes *Biopower* y *Etaldina* son un obsequio de *Bayer Crop Science*.

BIBLIOGRAFÍA

- Carlsen L, Metzton M-B, Kjelsmark J (2002). Linear alkylbenzene sulfonates (LAS) in the terrestrial environment. *Sci Total Environ* 290, 225-230.
- Chu W, Kwan CY (2003). Remediation of contaminated soil by a solvent/surfactant system. *Chemosphere* 53, 9-15.
- Franzetti A, Di Gennaro P, Bevilacqua A, Papacchini M, Bestetti G. Environmental features of two commercial surfactants widely used in soil remediation. *Chemosphere* (en prensa).
- González M, Mingorance MD, Sánchez L, Peña A. Pesticide adsorption on a soil modified with cationic surfactants and sewage sludge. *Environ Sci Pollut Res* (enviado para su publicación).
- Greek BF Jr (1991). Sales of detergents growing despite recession. *Chem. Eng. News* 69, 25-52.
- He ZL, Yang XE, Stoffela PJ (2005). Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *J Trace Elem Med Bio* 19, 125-140.
- Hernández-Soriano MC, Peña A, Mingorance MD. Retention of organophosphorous insecticides on a calcareous Mediterranean soil modified with carbon-rich amendments and a surfactant. *Sci Total Environ* (enviado para su publicación).
- Lee D-H, Cody RD, Kim D-J, Choi S (2002). Effect of soil texture on surfactant-based remediation of hydrophobic organic-contaminated soil. *Environ Int* 27, 681-688.
- Lee J-F, Hsu M-H, Chao H-P, Huang H-C, Wang S-P (2004). The effect of surfactants on the distribution of organic compounds in the soil solid/water system. *J Hazard Mater*, B 114, 123-130.
- Li Z (2003). Use of surfactant-modified zeolite as fertilizer carriers to control nitrate release. *Micropor. Mesopor. Mat* 61, 181-188.

- Li Z, Alessi D, Allen L (2002). Influence of quaternary ammonium on sorption of selected metal cations onto clinoptilolite zeolite. *J Environ Qual* 31, 1106-1114.
- Mulligan CN, Yong RN, Gibbs BF (1999). Removal of heavy metals from contaminated soil and sediments using the biosurfactant surfactin. *J Soil Contam* 8, 231-254.
- Mulligan CN, Yong RN, Gibbs BF (2001a). Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Eng Geol* 60,193-207.
- Mulligan CN, Yong RN, Gibbs BF (2001b). Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review. *Eng Geol* 60, 371-380.
- Vikelsøe J, Thomsen V, Carlsen L (2002). Phthalates and nonylphenols in profiles of differently dressed soils. *Sci Total Environ* 296, 105-116.
- Zhou W, Zhu K, Zhan H, Jiang M, Chen H (2003). Sorption behaviours of aromatic anions on loess soil modified with cationic surfactant. *J Hazard Mater B* 100, 209-218.

APROVECHAMIENTO DE LA GOMA DE NEUMÁTICO PARA LA PREPARACIÓN DE ADSORBENTES CARBONOSOS

A. Macías-García^a, M. Olivares-Marín^b, M. F. Alexandre-Franco^b, C. Fernández-González^b, V. Gómez-Serrano^b

^a Departamento de Electrónica e Ingeniería Electromecánica, Escuela de Ingenierías Industriales, Avda de Elvas s/n, 06071 BADAJOZ, España

^b Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Extremadura, Avda de Elvas s/n, 06071 BADAJOZ, España

The use of rubber from tyre wastes for preparation of carbonaceous adsorbents

Abstract

The use of residual rubber (RR) in the preparation of carbonaceous adsorbents has been investigated using thermal, chemical and thermal/chemical combined methods. The heat treatments of RR were affected between 200 and 400 °C. The chemical treatments were carried out with H₂SO₄, HNO₃ or mixtures of both acids. In the combined treatments, RR was first heated at 400 °C or with an 1:3 H₂SO₄/HNO₃ solution and then the resultant products were in turn either chemically treated using the same acid solution or heated at 400 °C. Besides obtaining the yield of the process, the adsorbents have been studied by determining their elemental analysis and by FT-IR spectroscopy. The mean yield is 35.9, 62.7 and 85.0 wt. % for the products obtained by heat, chemical or combined treatment, respectively. The heat treatments of RR result in a decrease in the carbon and hydrogen contents, and the chemical treatments with the H₂SO₄/HNO₃ solutions in an increase in the nitrogen and oxygen contents. Heating increases the content in aromatic structures and in ether type structures and the chemical treatments with the H₂SO₄/HNO₃ mixtures produce the nitration of RR.

Key words: Residual rubber, thermal and chemical methods, carbonaceous adsorbents.

Introducción

Los neumáticos usados son un material de desecho que se genera en grandes cantidades a escala mundial. Por citar algunos ejemplos, la cantidad de neumáticos producida en Estados Unidos y Japón juntos es superior a los cinco millones de toneladas al año [1]. Las poblaciones de Estados Unidos y Canadá generan un neumático por persona y año. En Europa, aproximadamente 1,8-2 Mt/a de neumáticos fuera de uso (NFU) no pueden volver a utilizarse para el propósito original [2]. En España, los NFU representan en torno al 1,2 % de todos los residuos sólidos generados. La mayor parte de estos neumáticos o bien se abandonan simplemente en cualquier lugar o, en el mejor de los casos, depositan en los basureros. Debido a ello, en la actualidad existe una gran preocupación por el grave impacto ambiental que tiene este residuo, con independencia de que se almacenen de forma controlada o no. La acumulación incontrolada de neumáticos en vertederos no autorizados puede ser fuente de emisión de sustancias tóxicas en el caso de incendio [3] así como fomentar la reproducción de insectos y roedores [4]. Por otra parte, los neumáticos son piezas excesivamente grandes y pesadas para que puedan ser tratadas en las instalaciones disponibles para las basuras, en las que originan distorsiones debido a su tamaño y composición.

El 16 de julio de 2003 entró en vigor una directiva europea, que en España se había recogido ya en la Ley de residuos del 1998, sobre el vertido de residuos. Según esta ley, a partir de esa fecha, los NFU no podían enterrarse enteros en los vertederos de basuras, tal como se hacía hasta entonces, sino troceados y solamente como una medida transitoria durante tres años. Esta directiva pretendía estabilizar los lugares de vertido, reduciendo el riesgo de incendios, reforzando la recuperación de neumáticos y salvando así una fuente de recursos. Asimismo, consideraba que la prevención, reciclaje y recuperación de los residuos debería ser reforzada con el uso del material recuperado y con el fin de proteger los recursos naturales y evitar el uso despilfarrado de materias primas. Una normativa muy reciente preconiza el establecimiento de un incremento en el precio del neumático al objeto de poder sufragar los gastos de recogida y recuperación.

Actualmente, la goma de neumáticos encuentra aplicación como aditivo en alquitranes de carretera [5] y también en pavimentos de patios o campos de recreo [6], tejados con cubiertas de goma

[7], sistemas de drenaje [8], y esteras y felpudos para el recubrimiento de suelos [9]. Sin duda, el mayor mercado de la goma de neumáticos es su utilización como combustible sólido [10], especialmente en hornos de cementeras [11]. En todas estas aplicaciones se emplea la goma prácticamente como tal, y no de cada uno de sus componentes por separado, siendo el resultado de ello que el material tenga tan bajo valor. Este hecho puede explicar el escaso interés que tiene para los usuarios la entrega de las ruedas en centros de recepción ya que tienen que pagar incluso una cierta cantidad, por lo que más bien prefieren deshacerse de ellas, depositándolas en cualquier lugar y creando un problema medioambiental duradero, sin ser conscientes seguramente de ello.

Es muy probable que la solución al problema anterior esté en la valorización de la goma de neumático mediante la búsqueda de nuevas aplicaciones para este material, basadas en el reciclaje de la goma y en la reutilización de cada uno de sus componentes principales por separado. De hecho, todos los componentes principales de los neumáticos (negro de carbón, acero, óxido de cinc, etc.) son materiales muy preciados [12]. Ahora bien, la separación de estos componentes implica la aplicación de diferentes técnicas mecánicas, físicas y químicas. La mayoría de los procesos de separación que se llevan a cabo hoy en día son procedimientos mecánicos (trituración, molienda) y físicos (criogénicos, cintas magnéticas, diferencia de densidad de los materiales, etc.). La separación por métodos químicos es mucho más restringida. Un método que permite separar la goma en polvo de los neumáticos consiste en congelar las cubiertas en nitrógeno líquido y mediante su golpeo se consigue que se separe la estructura metálica o textil de la goma, recogiendo ésta en forma de polvo, mientras que el nitrógeno se libera como gas.

La recuperación del caucho implica dos fases: la primera de trituración o molienda del neumático y la segunda de mezcla con diversos productos (aceites, desvulcanizadores, etc.) y presurización en autoclave. El caucho es reciclado es un material blando y pegajoso, parecido al caucho virgen del que se parte para la fabricación de neumáticos y otros objetos. La recuperación del caucho no es la única posibilidad de reciclaje que permite la goma de neumáticos. Así, en las Tablas 1 y 2 pueden observarse los datos de composición de este material [13].

Tabla 1. Composición elemental de la goma de neumáticos.

Componentes	Automóviles (% en peso)	Camiones (% en peso)
Peso (medio) kg	7-8	16-20
Carbono	70-75	68-72
Hidrógeno	6-7	5-6
Azufre	1-2	1-2
Inertes (relleno)	3-4	2-3
Otros	10-12	20-22

Tabla 2. Componentes de un neumático

Material	Automóvil	Camión
Hidrocarburo	48,0	45,0
Negro de humo	22,0	22,0
Acero	15,0	25,0
Textil	5,0	-
Óxido de cinc	1,2	2,1
Azufre	1,0	1,0
Varios	8,0	6,0

A la vista de estos datos es evidente que el neumático es por sí un residuo complejo. El hecho de que el elemento químico más abundante sea con gran diferencia el carbono (a saber, 70-75 % o 68-72 % para los automóviles y camiones, respectivamente) sugiere que una nueva aplicación de la goma de neumáticos podría basarse en la separación del negro de carbón y en el posterior empleo de este material como adsorbente carbonoso [14-18]. El hecho de que los NFU sean un material de desecho tan

abundante y barato podría abaratar el coste de producción de dichos adsorbentes, siendo esto una ventaja comercial con respecto a los productos (carbón activado, etc.) que se utilizan en la actualidad [19]. El enriquecimiento de la goma en negro de carbón puede conseguirse por tratamiento térmico del material para eliminar los componentes volátiles y por tratamiento químico para disminuir el contenido de ZnO (óxido anfótero). Además, este óxido podría recuperarse y reutilizarse. La principal aplicación del ZnO es precisamente en la fabricación de gomas, ya que reduce el tiempo necesario para la vulcanización. También se utiliza como aditivo de pinturas, en vidrios, etc.

El comportamiento adsorbente de los materiales carbonosos depende de sus propiedades texturales y superficiales. De acuerdo con resultados obtenidos en estudios previos [20], a partir de la goma de neumáticos por métodos térmicos y químicos es posible preparar adsorbentes que son sólidos escasamente microporosos, pero que poseen un buen desarrollo de la mesoporosidad. Su capacidad para retener mercurio en disolución acuosa [21, 22] varía con el método de preparación. El objetivo específico del presente trabajo es investigar la superficie química de dichos adsorbentes por espectroscopia FT-IR como un paso previo a la utilización de estos en la adsorción de un mayor número de solutos en disolución acuosa.

Material y Métodos

El material de partida utilizado en estas investigaciones fue goma residual de neumático (GRN), después de efectuar las operaciones de reducción de tamaño y eliminación de determinados componentes como el acero y la tela. El material, con un tamaño de partícula medio comprendido entre 1 y 3 mm, fue proporcionado por la Escuela Politécnica Superior de Alcoy (Alicante). En la preparación de los adsorbentes, GRN fue tratada térmica o químicamente. En este segundo caso se utilizó ácido sulfúrico (*Carlo Erba*, 1,835 g cm⁻³, 96 % peso) y nítrico (*Carlo Erba*, 1,395 g cm⁻³, 65 % peso). Asimismo, se prepararon muestras sometiendo GRN a tratamiento combinado térmico y químico, y viceversa. Las condiciones de preparación se indican en la Tabla 3, junto con la nomenclatura de las muestras y los valores del rendimiento del proceso [20].

El análisis elemental de GRN y una serie de muestras seleccionadas fue determinado en el Instituto Nacional del Carbón y sus Derivados (C.S.I.C., Oviedo), empleando un microanalizador LECO, provisto de las unidades de determinación VTF-900 y CHNS-932 con los detectores apropiados. Los datos obtenidos se han recopilado en la Tabla 4 [21].

Tabla 3. Preparación de las muestras de adsorbente. Rendimiento del proceso

Tratamiento	Temperatura/ disolución del ácido	Nomenclatura	Rendimiento (% peso)
Térmico	200	T-200	100,0
Térmico	300	T-300	92,0
Térmico	400	T-400	35,0
Térmico	500	T-500	39,0
Térmico	600	T-600	39,5
Térmico	700	T-700	36,4
Térmico	800	T-800	33,0
Térmico	900	T-900	33,0
Químico	H ₂ SO ₄	Q-S	99,0
Químico	HNO ₃	Q-N	62,0
Químico	H ₂ SO ₄ /HNO ₃ (75%/25%)	Q-S/N(3:1)	60,5
Químico	H ₂ SO ₄ /HNO ₃ (50%/50%)	Q-S/N(1:1)	67,0
Químico	H ₂ SO ₄ /HNO ₃ (25%/75%)	Q-S/N(1:3)	61,3
Térmico/químico	400- H ₂ SO ₄ /HNO ₃ (25%/75%)	TQ-400-S/N(1:3)	84,0
Químico/térmico	H ₂ SO ₄ /HNO ₃ (25%/75%)- 400	QT-S/N(1:3)-400	86,1

Tabla 4. Datos del análisis elemental (% peso)

Muestra	C	H	N	S	O
GRN	83,52	7,28	0,33	0,02	3,08
T-400	71,63	0,94	0,25		7,21
T-900	74,29	0,75	0,18	0,08	2,75
Q-S/N(3:1)	68,24	3,84	2,93		13,85
Q-S/N(1:3)	69,89	2,28	3,15		11,24
TQ-400-S/N(1:3)	78,43	1,05	0,70	0,06	6,10
QT-S/N(1:3)-400	73,79	1,81	3,20		7,69

Los espectros FT-IR fueron registrados utilizando un espectrofotómetro Perkin-Elmer 1720 en el intervalo de números de ondas entre 400 y 4000 cm^{-1} . Se efectuaron 50 barridos a la resolución de 2,0 cm^{-1} . Las pastillas fueron preparadas mezclando la muestra con KBr (Merck, para espectroscopia) en la proporción de 1:1900, utilizando un mortero de ágata. La mezcla obtenida fue sometida a una presión de 10 toneladas durante 3 min en una prensa hidráulica (Perkin-Elmer). Como espectro de fondo se utilizó un espectro registrado previamente empleando una pastilla de KBr con la misma masa y grosor que las pastillas de las muestras/KBr.

Resultados y Discusión

Rendimiento

Los valores del rendimiento (Tabla 3) muestran una gran dependencia del mismo del método de preparación de los adsorbentes. Así, salvo cuando es muy baja la temperatura de pirólisis (200 y 300 $^{\circ}\text{C}$), el rendimiento del proceso es mucho más bajo en los tratamientos térmicos de GRN que en los tratamientos químicos. Cuando se efectúa un segundo tratamiento térmico o químico, el rendimiento del proceso es sensiblemente superior al que se obtiene cuando se lleva a cabo solo el tratamiento químico. Así, los valores medios del rendimiento son: 35,9, 62,7 y 85,0 para los productos preparados por tratamiento térmico (entre 400 y 900 $^{\circ}\text{C}$), químico (exceptuando el tratamiento efectuado con H_2SO_4) y combinado, respectivamente.

Análisis elemental

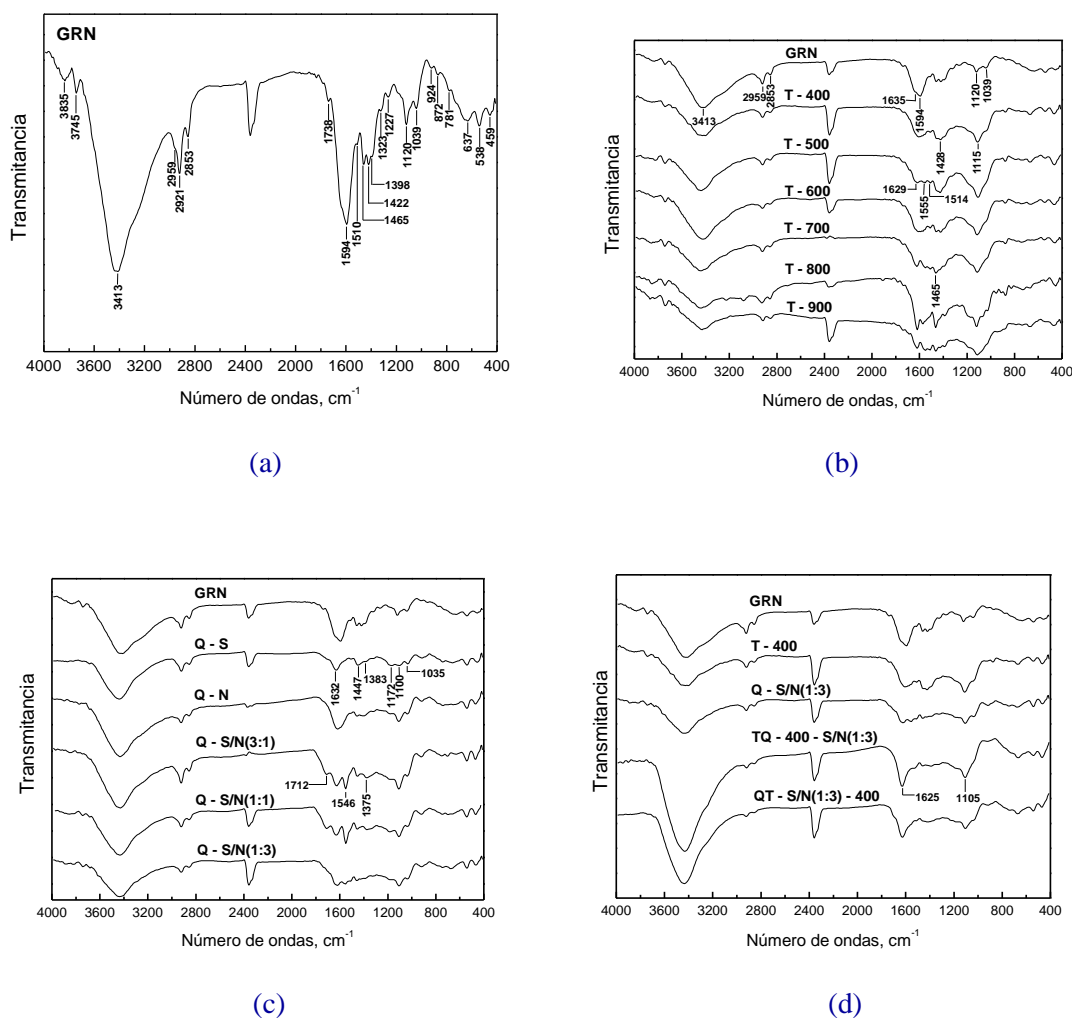
A la vista de los datos de la Tabla 4 se deduce que GRN es un material con un contenido de carbono muy elevado, 85,52%. Siguen en importancia el contenido de hidrógeno, que es también bastante alto (7,28 %) y el contenido de oxígeno, que es ya notablemente más bajo (3,08 %). Por último, los contenidos de N y S son mucho menores (0,33 y 0,02 %, respectivamente). Estos resultados están perfectamente de acuerdo con la composición de GRN que, como se ha indicado antes, está formada principalmente por hidrocarburos y negro de carbón [13]. En lo que se refiere a los productos preparados a partir de GRN, es de destacar que el tratamiento térmico causa una disminución muy importante en los contenidos de carbono e hidrogeno. A la disminución del contenido de estos elementos en los productos pirolizados contribuye el hecho de que en la pirólisis de GRN resulta una fracción líquida, que es una mezcla compleja de compuestos orgánicos $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ con una gran proporción de sustancias aromáticas, y una fracción gaseosa en la que predominan los hidrocarburos C_1 y C_4 junto con algo de CO , CO_2 y H_2S [23]. Por otra parte, los tratamientos químicos con las mezclas de los ácidos H_2SO_4 y HNO_3 producen un gran aumento en los contenidos de N y O, que son imputables a la nitración del sustrato carbonoso presente en GRN [21]. El incremento que se produce en el contenido de estos heteroátomos es bastante menor en el caso de los productos preparados por tratamiento combinado de GRN.

Análisis por espectroscopia FT-IR

El espectro registrado para GRN puede observarse en Fig. 1, (a). El espectro muestra la presencia de un número bastante elevado de bandas de absorción que son asignables a distintos modos de vibración del enlace C-H en los grupos CH_3 o CH_2 (2959, 2921, 2853, 1465, 1398, etc., cm^{-1}), vibraciones del enlace C=C esquelético (1594 cm^{-1}) y de flexión del enlace C-H fuera del plano (781, 872

cm^{-1}) en anillos aromático, vibración de tensión de los enlaces O-H (3413 cm^{-1}), C=O (1738 cm^{-1}) y C-O ($1227\text{-}1039 \text{ cm}^{-1}$), y así sucesivamente. Lo rasgos más significativos en los espectros de los productos pirolizados son el desplazamiento que se produce en el hombro que aparece a 1635 cm^{-1} en el espectro de GRN hacia números de onda algo más bajos y también el aumento en la intensidad de la banda a 1115 cm^{-1} . Estos resultados espectrales están en línea con un contenido más elevado de estructuras aromáticas y de las estructuras tipo éter en los productos pirolizados. Por otra parte, en los espectros de las muestras C-S/N(3:1), C-S/N(1:1) y C-S/N(1:3) se registra una banda a 1546 cm^{-1} que no se detecta en los espectros de GRN, C-S y C-N, y que es compatible con la vibración de tensión asimétrica del enlace C-NO₂ [24]. Esta asignación de la citada banda es perfectamente compatible con el hecho de que en los espectros se registre otra banda de menor intensidad a 1375 cm^{-1} que podría estar causada por la absorción de radiación infrarroja debido a la vibración de tensión simétrica del enlace C-NO₂. La intensidad de la banda a 1546 cm^{-1} es menor en los espectros de C-S/N(3:1), C-S/N(1:1) que en el espectro C-S/N(1:3), lo que parece indicar que la formación de los grupos superficiales NO₂ se favorece cuando es elevado el contenido de H₂SO₄ en la mezcla de reacción utilizada en el tratamiento de GRN [21]. Dichos grupos deben ser térmicamente inestables ya que no se encuentran presentes en QT-S/N(1:3)-400. Asimismo, parece que su formación no se favorece cuando el tratamiento químico se lleva a cabo utilizando T-400, en lugar de GRN.

Figura 1. Espectros FT-IR de GRN (a) y de las muestras preparadas de este material por tratamiento térmico (c), químico (b) y combinado (d).



Agradecimientos

Los autores del presente trabajo desean expresar su agradecimiento al Ministerio de Educación y Ciencia por el aporte económico proporcionado mediante el proyecto de investigación CTM2005-08100/TECNO, que ha hecho posible la realización del mismo.

Bibliografía

- [1] G. San Miguel, G. D. Fowler, C.J. Sollars, *Ind. Eng. Chem.* 37, 2430 (1998).
- [2] G. Capelle, *Gummi Fasern Kunststoffe* 50 (4), 297 (1997).
- [3] P.J. Steer, C. H. M. Tashiro, W. D. McIlivren, R.E. clement, *Water air soil pollut.* 82, 659 (1995).
- [4] P. J. Lampman, H. Hansonand, R. Novak, *J. Am. Mosquito Control Assoc.* 13, 193 (1997).
- [5] B. Z. Savas, Sh. Ahmad, D. Fedroff, *Transportation Research Record No. 1574*, Nov. 1996, National Research Council, Washington, D.C. USA, 1996, pp.80-88.
- [6] B. Siurn, *Scrap Tire News* 12, 8 (1998).
- [7] B. Siurn, *Scrap Tire News* 12, 1(1998).
- [8] B. Siurn, *Scrap Tire News* 11, 1 (1997).
- [9] B. Siurn, *Scrap Tire News* 12, 5 (1998).
- [10] M. Blumenthal, in: *Advances in Instrumentation and Control; International Conference and Exhibition Proceedings of the 1996 International Conference on Advances in Instrumentation and Control. ISA/96. Part 1(of 2)*, 51 (1) 1996, USA 2. Instrument Society of America Research Triangle Park, N. C. USA, 405-414 (1996).
- [11] B. Siurn, *Scrap Tire News* 11, 10 (1997).
- [12] C. Roy, P. Plante, B. de Caumia, *Used/Post-Consumer Tyres* (Eds. M. C. Limbachiya, J. J. Roberts), Thomas Telford, ASCE Press, 1801 Alexander Bell Drive, Reston, VA 20191-4400, USA (2004), pp. 17-33.
- [13] X. Elias Castells, *Reciclaje de Residuos Industriales*, Ed. Díaz Santos, Madrid (2000), p. 495.
- [14] A. A. Merchant, M. A. Petrich, *AIChE J.* 39, 1370-1376 (1993).
- [15] T. Teng, M. A. Serio, M. A. Wójtowicz, R. Bassilakis, P. R. Solomon, *Ind. Eng. Res.* 34, 3102-3111 (1995).
- [16] P. Ariyadejwanich, W. Tanthapanichakoon, K. Nakagawa, S. R. Mukai, H. Tamon, *Carbon* 41, 157-164 (2003).
- [17] E.L.K. Mui, D. C. K. Ko, G. Mckay, *Carbon* 42, 2789 (2004).
- [18] C. Srinivasakannan, M. Z. Abu Bakar, *Biomass Bioenerg.* 27(1), 89-96 (2004)
- [19] S. Babel, T.A. Kurniawan, *J. Hazard. Mater.* B97, 219 (2003).
- [20] E. Manchón-Vizueté, A. Macías-García, A. Nadal-Gisbert, C. Fernández-González, V. Gómez-Serrano, *Micropor. Mesopor. Mat.* 67, 35 (2004).
- [21] E. Manchón-Vizueté, A. Macías-García, A. Nadal-Gisbert, C. Fernández-González, V. Gómez-Serrano, *J. Hazard. Mater.* B119, 231 (2005).
- [22] V. Gómez Serrano, A. Macías García, A. Nadal Gisbert, C. Fernández González *Used/Post-Consumer Tyres* (Eds. M. C. Limbachiya, J. J. Roberts), Thomas Telford, ASCE Press, 1801 Alexander Bell Drive, Reston, VA 20191-4400, USA (2004), pp. 261-268.
- [23] I. de Marco Rodríguez, M. F. Laresgoiti, M. A. Cabrero, A. Torres, M. J. Chomón, B. Caballero, *Fuel Process. Technol.* 72, 9-22 (2001)
- [24] D. J. Pasto, C. R. Johnson, *Organic Structure Determination*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ (1969).

EFFECTO DE LA RECUPERACIÓN NATURAL ASISTIDA EN LA DISTRIBUCIÓN DE ELEMENTOS TRAZA EN UN SUELO CONTAMINADO

Engracia Madejón, Alfredo Pérez-de-Mora, Fernando Madrid, Pilar Burgos, Francisco Cabrera
Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología, Av. Reina Mercedes 10, Po Box 1052 41080 Sevilla SPAIN.
emadejon@irnase.csic.es

Effect of the Assisted Natural Remediation on trace element distribution of a contaminated soil

Abstract

We used a widely accepted sequential extraction procedure to assess possible shifts in trace element pools (As, Cd, Cu, Pb and Zn) of a contaminated soil that was revegetated with Agrostis (Agrostis stolonifera L.) and where amendments had been applied. The experiment lasted 30 months and was carried out in containers. Seven treatments were established: four organic, one inorganic and two controls (control without amendment but with Agrostis and control without amendment and without Agrostis). Addition of amendments produced some changes in trace element distribution, but only showed a small influence on trace element extractability associated with the first fraction (most labile pool). The rhizosphere did not affect trace element distribution at all, as results from both controls were very similar. Arsenic and Pb showed were mainly recovered in the residual fraction. In contrast, residual fraction accounted for 70% of total Cd, 50% of total Cu and 30-40% of total Zn. Cu association with the third fraction (where organically bound Cu is expected) and Zn association with the first fraction (most labile) were higher than for the other elements. Natural attenuation processes or the intrinsic recalcitrant nature of the contamination are the main factors controlling the distribution of trace elements in our soil. Reclamation practices improved soil quality and did not reverse trace element stabilization in soil.

Key words: Agrostis; amendments; remediation; sequential extraction; trace elements

Introducción

Numerosos autores (Bunzl et al. 1999; Adamo et al. 2002) coinciden en que no es suficiente conocer las concentraciones totales de elementos potencialmente contaminantes en un suelo para evaluar el impacto medioambiental de los mismos. Los elementos trazas interactúan con los componentes del suelo, son retenidos (estabilizados) por estos últimos en mayor o menor grado, y esto determina su movilidad y biodisponibilidad. La Recuperación Natural Asistida consiste en la aceleración de los procesos naturales de estabilización que tienen lugar en el suelo mediante la aplicación de enmiendas y la utilización de plantas (Adriano et al., 2004). La extracción secuencial es un método operacional que establece diferentes fracciones, a las cuales se encuentran asociados los elementos traza, que difieren en cuanto a la disponibilidad de estos. Estas fracciones pueden aportar información acerca de la asociación de los elementos traza con diferentes fases o fracciones geoquímicas del suelo, así como dar una idea de su movilidad relativa y su toxicidad. Los procedimientos de extracción secuencial han sido ampliamente utilizados en la determinación de las diferentes formas de los elementos traza en suelos, sedimentos (Mester et al. 1988; Han et al. 1996) y en residuos (McGrath y Cegarra 1992). El número de fracciones puede variar según el método, aunque tradicionalmente se han distinguido las siguientes: a) elementos fácilmente intercambiables o disponibles, b) elementos unidos a carbonatos, c) elementos unidos a los óxidos de Fe y Mn, d) elementos unidos a la materia orgánica y a los sulfuros y e) elementos en la fracción residual (Tessier et al. 1979; Lena y Gade 1997). En consecuencia, la separación de las diferentes formas químicas y mineralógicas de un elemento en el suelo puede ser útil para evaluar su movilidad y disponibilidad. A pesar de su amplia utilización, las fracciones definidas en estos procedimientos son completamente operacionales, por lo que la información que proporcionan es básicamente cualitativa y los datos obtenidos deben considerarse como orientativos. En el presente estudio el método empleado fue la extracción secuencial en tres pasos, descrito por Rauret et al. (1999) que es el método oficial propuesto por el programa de estándares, medidas y comprobación de la Comisión Europea (antigua BCR), por lo que existen materiales de referencia (CRM) que permiten evaluar la eficacia del método de medida en los distintos pasos de extracción.

El objetivo de este trabajo fue investigar el efecto de las enmiendas y/o la rizosfera sobre la distribución de los elementos traza en un suelo afectado por el vertido de Aznalcóllar. Como hipótesis se planteó que las diferencias en las propiedades químicas del suelo debidas a los tratamientos (pH, cantidad y tipo de materia orgánica, contenido en óxidos de Fe etc.) podrían dar lugar, al cabo de un tiempo, a cambios en dicha distribución. Para contrastarlo, se llevó a cabo una extracción secuencial de 3 pasos que da lugar a 4 fracciones distintas: 1) elementos solubles, fácilmente intercambiables y asociados a los carbonatos (F₁), 2) elementos asociados a la fracción susceptible de reducción (F₂), 3) elementos asociados a la fracción oxidable (F₃) y 4) elementos en la fracción residual (F₄).

Materiales y Métodos.

Se instalaron al aire libre 28 contenedores de 60 cm de ancho, 70 cm de largo y 50 cm de alto que se llenaron de suelo procedente de los primeros 15 cm de una parcela contaminada por el vertido de Aznalcóllar al que se le había retirado la capa de lodo (pH 3,49, As 120 mg kg⁻¹, Cd 2,44 mg kg⁻¹, Cu 78 mg kg⁻¹, Mn 654 mg kg⁻¹, Pb 201 mg kg⁻¹ y Zn 226 mg kg⁻¹). La experimentación se llevó a cabo durante tres campañas. Se establecieron 5 tratamientos en los que los suelos se enmendaron con cuatro materiales orgánicos: compost de residuos sólidos urbanos (CRSU); compost de biosólidos (CB), leonardita (LEO), y hojarasca poco descompuesta de bosque (LIT) y un material inorgánico: espuma de azucarera (EA) (Tabla 1). En la primera campaña se aplicaron a una dosis de 100 Mg ha⁻¹ y en la segunda a 50 Mg ha⁻¹. En la tercera campaña los suelos se dejaron sin enmendar. En cada campaña se sembró *Agrostis stolonifera* L. La siembra se llevó a cabo un mes después de la aplicación de las enmiendas cuando éstas se aplicaron. Se dispusieron dos tratamientos control sin enmendar: uno de ellos con siembra de *Agrostis* (CTRP) y el otro sin ella (CTR). Los contenedores se distribuyeron siguiendo un diseño de bloques al azar con cuatro repeticiones por tratamiento.

Los suelos de los contenedores se muestrearon 30 meses desde la aplicación de la primera dosis de enmienda. Se obtuvo una muestra conjunta procedente de 10 submuestras tomadas regularmente por toda la superficie del contenedor. En las muestras de suelo secas a 50°C, molidas y tamizadas (<2mm), se realizó la extracción secuencial en tres pasos, descrita por Rauret et al. (1999).

Tabla 1. Características de las enmiendas

	pH	CE dS m ⁻¹	TOC %	AH %	As	Cd	Cu	Mn mg kg ⁻¹	Pb	Zn
CRSU	7,36	6,16	18,9	1,86	8,37	1,49	362	252	385	396
CB	6,93	2,91	19,5	4,03	5,63	0,73	121	257	137	258
LEO	6,08	17,4	28,9	20,4	34,9	0,83	28,2	66,2	22,0	64,5
LIT	4,49	0,92	54,4	3,30	1,90	nd	6,45	676	9,36	27,0
EA	9,04	-	6,70	-	1,63	0,43	51,0	297	39,2	138

Resultados y Discusión

Los resultados de la extracción secuencial se muestran en la Figura 1. La calidad de los datos analíticos obtenidos por el procedimiento de extracción secuencial se llevó a cabo mediante el análisis de un material de referencia. Los resultados obtenidos fueron generalmente muy similares a los valores certificados (datos no mostrados).

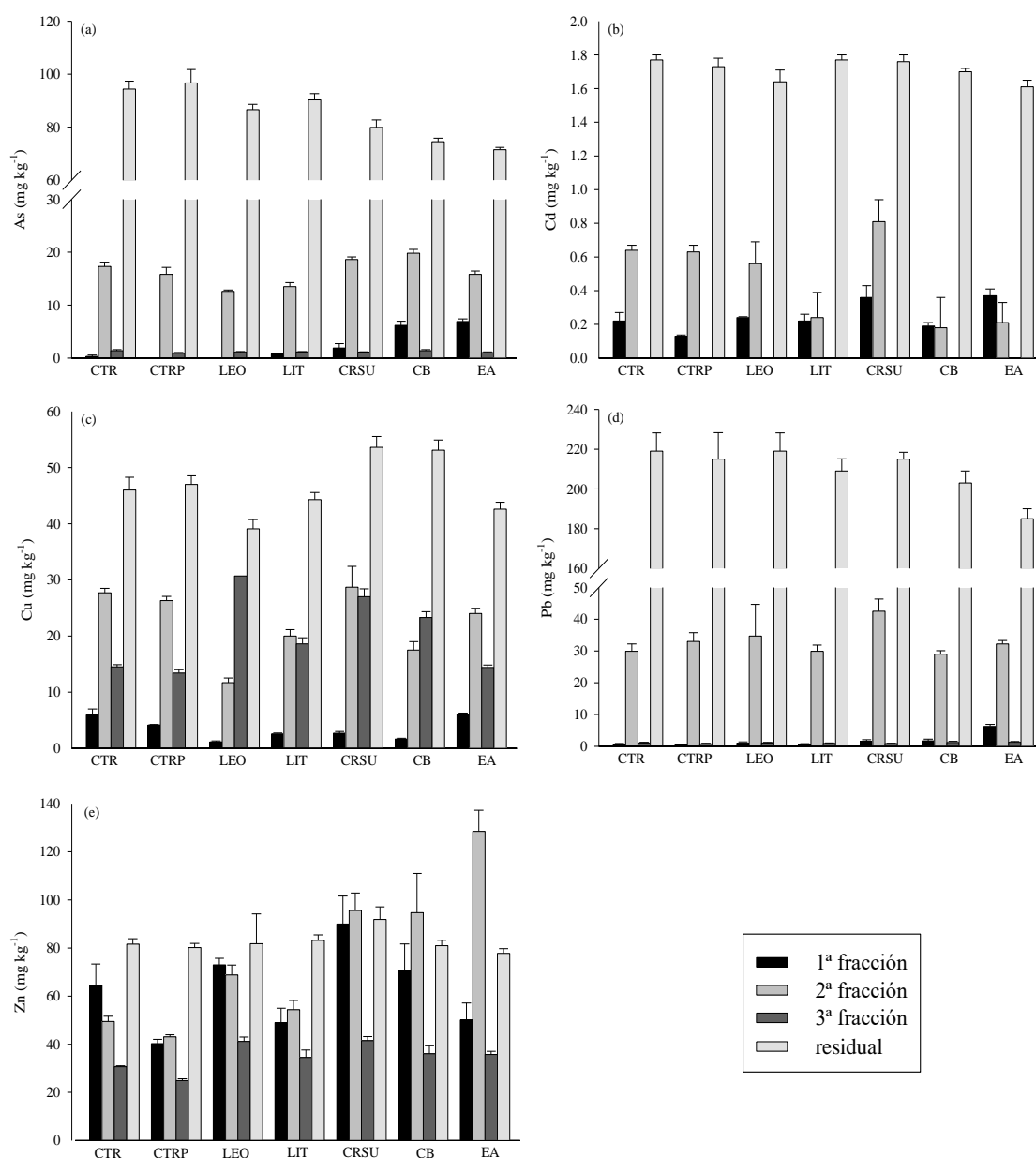
Existen trabajos previos que han abordado el fraccionamiento de los elementos traza en suelos afectados por el vertido minero de Aznalcóllar (Díaz-Barrientos et al. 1999; Pueyo et al. 2003; Taggart et al. 2004). En dichos estudios, se analizaron muestras de suelo, tanto antes de la retirada de la capa de lodo, como inmediatamente después de la misma. Sin embargo, no existen datos sobre la distribución de los elementos traza en el suelo a largo plazo, después de las tareas de recuperación (aplicación de enmiendas y reforestación de la zona). La información que se pueda proporcionar a este respecto tiene especial interés para validar la recuperación natural asistida como técnica “in situ”, aplicable a largo

plazo. Se ha prestado especial atención a la primera fracción de la extracción secuencial, pues representa las formas más lábiles de los elementos traza. Los efectos derivados de la aplicación de enmiendas en el fraccionamiento de los 5 elementos estudiados se observaron principalmente en la primera profundidad (0-10 cm), ya que las enmiendas se aplicaron en superficie. Los datos referentes a las demás profundidades (10-20 cm) y (20-30 cm) no mostraron diferencias significativas entre tratamientos. Los resultados de la extracción secuencial mostraron que la mayoría de los elementos traza estudiados se encuentran asociados con la fracción residual, por lo que la posible influencia de las enmiendas y de la rizosfera sobre dichos elementos está bastante limitada y afecta fundamentalmente a la primera fracción (la más labil). Sin embargo, es preferible comparar los datos obtenidos en la primera fracción con las concentraciones reales en el cultivo (Pérez de Mora et al., en prensa), con objeto de confirmar o no las tendencias observadas en los distintos tratamientos.

Las concentraciones medias de los elementos trazas en la fracción residual fueron, en general, mayores que los valores de fondo o “*background*” de la zona (Cabrera et al., 1999). Dichos valores de fondo podrían considerarse niveles máximos referenciales de la cantidad de elementos traza en el suelo que cabría encontrar en formas muy recalcitrantes y, en consecuencia, muy difícilmente extraíbles. Las altas concentraciones de elementos trazas en dicha fracción parecen indicar que: a) los elementos traza procedentes del vertido que penetraron en el suelo pudieron interactuar con éste y pasar a formas menos reactivas, o b) que ya entraron en la matriz del suelo en formas muy insolubles que únicamente se pueden recuperar en la fracción residual. En el primer caso, tanto el tiempo transcurrido desde las labores de limpieza en los suelos afectados (1999) y el comienzo del experimento (2002) como la duración del experimento en sí (30 meses), podrían haber contribuido a la estabilización de los elementos traza en el suelo, disminuyendo de esta forma la influencia de las enmiendas y la rizosfera sobre la distribución de los mismos. En el segundo, la baja solubilidad de algunos minerales secundarios formados por la oxidación de los sulfuros podría contribuir a los bajos porcentajes de recuperación en la tercera fracción, donde, en principio, sería esperable encontrar aquellos elementos traza en forma de sulfuros (Pueyo et al. 2003). De esta forma, el As y el Pb, que penetraron en los suelos afectados por el vertido principalmente asociados a la fase sólida, en forma de sulfuros (75-95 %) (Simón et al. 1999), podrían haberse transformado en minerales de muy baja solubilidad, como la scorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) o la beudantita ($\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{OH})_6$) (Roussel et al. 2000). Sin embargo, es posible también que la oxidación del tercer paso del método no sea lo suficientemente fuerte como para extraer los elementos traza asociados a los sulfuros primarios procedentes del vertido, y, en consecuencia, estos elementos se extraigan en la fracción residual (Ure y Davidson 1995). En este sentido, el tercer paso se repitió hasta un máximo de 5 veces sin observarse una mayor recuperación del elemento en la tercera fracción.

Junto a las altas concentraciones de elementos traza en la fracción residual, cabe destacar que para todos los elementos se pudo constatar un cierto grado de asociación con la segunda fracción (fracción reducible). En cambio, la asociación con la tercera fracción fue bastante limitada para el As, Cd y Pb. Este comportamiento puede atribuirse a que las fases asociadas a los óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de Fe son algunos de los principales minerales secundarios que se forman a partir de la oxidación de la pirita y que pueden precipitar y coprecipitar elementos traza, actuando de esta manera como sumideros de dichos elementos en el suelo (Lee et al. 2005).

Figura 1. Valores medios y errores estándares de las concentraciones de elementos traza en las distintas fracciones del método de extracción secuencial.



Conclusiones

Los procesos naturales de atenuación del propio suelo o la propia naturaleza recalcitrante de la contaminación fueron los principales factores que controlaron la distribución de los elementos traza en el suelo. De esta forma, habría disminuido la posible influencia de las enmiendas y la rizosfera sobre dicha distribución.

El fraccionamiento de los elementos traza en el suelo estuvo altamente influenciado por la naturaleza del elemento independientemente del tratamiento. El As y el Pb se encontraron fuertemente asociados con la fracción residual y mostraron concentraciones muy bajas en la primera fracción, la más lábil. En cambio, los demás elementos (Cd, Cu y Zn) mostraron una mayor extractibilidad en las tres primeras fracciones y, en consecuencia, pueden estar más sujetos a cambios en las propiedades de la matriz del suelo. La fracción más lábil fue relativamente alta para el Zn en comparación con los otros

elementos, mientras que el Cu mostró una mayor dependencia del contenido en materia orgánica del suelo que el resto de los elementos.

Después de 30 meses de experimentación, la estabilidad de los elementos traza en el suelo no revirtió a pesar del aporte de elementos traza por parte de algunas enmiendas o la mineralización de la materia orgánica del suelo, por lo que la recuperación natural asistida puede ser una técnica viable a largo plazo para la recuperación de suelos moderadamente contaminados con elementos trazas.

Bibliografía

- Adamo P., Dudka, S., Wilson, M.J., M Chardy, W.J., 2002. Distribution of trace elements in soils from the Sudbury smelting area (Ontario, Canada). *Water Air Soil Pollution* 137, 95-116.
- Adriano, D.C., Wenzel, W.W., Vangronsveld, J., Bolan, N.S., 2004. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma* 122 (2-4), 121-142.
- Bunzl K, Trautmannsheimer M, Schramel P. 1999. Partitioning of heavy metals in a soil contaminated by slag: A redistribution study. *Journal of Environmental Quality* 28, 1168-1173.
- Cabrera, F., Clemente, L., Díaz-Barrientos, E., López, R., Murillo, J.M. 1999. Heavy metal pollution of soils affected by the Guadiamar toxic flood. *The Science of Total Environment* 242, 117-129.
- Díaz-Barrientos, E., Madrid, L., Cardo, I., 1999. Effect of flood with mine wastes on metal extractability of some soils of the Guadiamar river basin (SW Spain). *The Science of Total Environment* 242, 149-165.
- Han B, Jeng W, Hung T, Wen M. 1996. Relationship between copper speciation in sediments and bioaccumulation by marine bivalves of Taiwan. *Environmental Pollution* 91, 35-39.
- Lee, P., Kang, M.J., Sang-Hoon, C., Touray, J.C., 2005. Sulfide oxidation and the natural attenuation of arsenic and trace metal in the waste rocks of the abandoned Seobo tungsten mine, Korea. *Applied Geochemistry* 20, 1687-1703
- Lena QM, Gade RN. 1997. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils. *Journal of Environmental Quality* 26: 259-264.
- McGrath SP, Cegarra J. 1992. Chemical extractability of heavy metals during and after long-term applications of sewage sludge to soil. *Journal Soil Science* 43, 313-321.
- Pérez-de-Mora, A., Madejón, E., Burgos, P., Cabrera, F. Trace elements availability and plant growth in a mine-spill- contaminated soil under assisted natural remediation II. *Plants. The Science of Total Environment* (in press).
- Pueyo, M., Sastre, J., Hernández, E., Vidal, M., López-Sánchez, J.F., Rauret G., 2003. Prediction of trace element mobility in contaminated soils by sequential extraction. *J. Environmental Quality* 32, 2054-2066.
- Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C, Ure, A., Quevauliller, P.H., 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of the new sediment and soil reference materials. *Journal Environmental Monitoring* 1, 57-61.
- Roussel, C., Bril, H., Fernandez, A., 2000. Arsenic speciation: involvement in the evaluation of environmental impact caused by mine wastes. *Journal Environmental Quality* 29, 182-188.
- Simón M, Ortiz I, García I, Fernández E, Fernández J, Dorronsoro C, Aguilar J. 1999. Pollution of soils by the toxic spill of a pyrite mine (Aznalcóllar, Spain). *The Science of the Total Environment* 242: 105-115.
- Taggart MA, Carlisle M, Pain DJ, Williams R, Osbron D, Joyson A, Meharg AA. 2004. The distribution of arsenic in soils affected by the Aznalcóllar mine spill, SW Spain. *The Science of Total Environment* 323: 137-152.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal Chem.* 51: 844-851.
- Ure, A.M., Davidson, C.M., 1995. *Chemical speciation in the environment*. Blackie, London.

BIO-REMOÇÃO DE CU(II), ZN(II) E FE(II) DE SOLUÇÕES AQUOSAS ACÍDICAS, POR MACROALGAS

P. Marques, D. Mota e M.F. Rosa

I.N.E.T.I.- Departamento de Energias Renováveis. Estrada do Paço do Lumiar, 1649-038 Lisboa, Portugal.
paula.marques@ineti.pt.

Biorremediation of Cu(II), Zn(II) and Fe(II) by macro-algae in acid water solutions

Abstract

Neste trabalho, estudou-se a influência de vários parâmetros físico-químicos na eficiência de dois tipos de macroalgas recolhidas no estuário do rio Tejo -Fucus vesiculosos e Gelidium- e de resíduos industriais de Gelidium após extracção de agar-agar, como biosorventes na remoção de iões Cu(II), Zn(II) e Fe(II) de soluções aquosas. Verificou-se que o pH inicial óptimo para a remoção dos três catiões estudados e para todos os biosorventes se situou no intervalo 3.3-5.5, favorável aos objectivos deste trabalho, uma vez que as águas das minas apresentam normalmente um pH entre 3 e 3.5. Dos bio-sorventes estudados, os mais eficientes foram as algas Fucus vesiculosos lavadas e secas a 40°C após recolha, com granulometria de cerca de 1-2 mm e concentração de 20 galgas/L sol. de metal, e os resíduos industriais de Gelidium, secos a 40°C após recolha e com concentração entre 20-30 gresíduos/Lsol. de metal. Nestas condições experimentais obtiveram-se rendimentos de biosorção no intervalo entre 85% e 95%, consoante o metal e o biosorvente utilizado. No que respeita à remoção selectiva dos três catiões em estudo pelas algas Fucus vesiculosos e pelos resíduos industriais de Gelidium, verificou-se que o Zn(II) foi o metal mais afectado, especialmente quando se utilizaram os resíduos industriais como biosorvente, registando-se neste caso uma diminuição da sua capacidade de remoção de 90 para 50 e 36%, respectivamente na presença de Fe(II) e na presença simultânea de Fe(II) e Cu(II), em solução. No caso da Fucus vesiculosos, apenas foi observado um decréscimo de 89 para 71%, no rendimento de bio-remoção do Zn(II), quando em presença do Fe(II). A remoção de iões Cu(II) também foi afectada apresentando uma diminuição de 84 para 74%, quando em presença do Zn(II).

Palavras-chave: Bio-remoção de metais pesados, Bio-remoção selectiva, cádmio, zinco, ferro

Introdução

A contaminação do ambiente com metais pesados resulta do desenvolvimento de várias actividades humanas, entre elas a da indústria mineira [1]. A bio-remoção de metais pesados por biomassa (biosorção), especialmente proveniente de resíduos, pode ser uma boa alternativa às tecnologias convencionais de tratamento de efluentes, na medida em que os biosorventes utilizados são abundantes na Natureza, de baixo custo e eficientes em gamas de baixa concentração de metais (10-100 mg/L), nas quais os processos convencionais são normalmente ineficazes. Acresce que são selectivos em mistura de metais e permitem desenvolver a aplicação de processos em regime contínuo e a possibilidade de regeneração do bio-sorvente e recuperação do metal [2] tornando-se competitivos do ponto de vista económico [2, 6].

Dos muitos tipos de biosorventes estudados, as macroalgas têm demonstrado ser bastante eficientes na remoção de vários metais em soluções aquosas [7]. Apesar do elevado número de espécies de macroalgas identificadas até ao momento, apenas um pequeno número tem sido estudado em bio-remoção [8], como o género *Laminaria japonica* [9, 10, 11] e a espécie *Sargassum sp.* [12, 15] Vários autores referem que as macroalgas oferecem vantagens para o processo de bio-remoção, relativamente a outros biosorventes, devidas à sua estrutura macroscópica que possibilita a produção de partículas de bio-sorvente [16] e à parede celular ser composta por uma estrutura fibrilar de celulose e por uma matriz amorfa constituída essencialmente por polissacáridos alginados, que resultam da interacção do ácido algínico com grupos sulfatos da fucoidina [10, 17].

Neste trabalho, estudou-se a influência de vários parâmetros físico-químicos na eficiência de dois tipos de macroalgas recolhidas no estuário do rio Tejo -Fucus vesiculosos e Gelidium- e de resíduos industriais de Gelidium após extracção de agar-agar, como biosorventes na remoção de iões Cu(II), Zn(II) e Fe(II) de soluções aquosas, com o objectivo de posteriormente serem utilizados no tratamento de águas de drenagem acídicas provenientes de minas.

Materiais e métodos

Biosorventes

Como biosorventes foram utilizadas duas macroalgas recolhidas no estuário do rio Tejo -*Fucus vesiculosus* e *Gelidium*- e resíduos industriais de *Gelidium* após extracção de agar-agar. Todos os biosorventes foram previamente secos em estufa a 40°C e triturados, para obtenção de partículas com cerca de 1-2 mm, no caso das macroalgas e de 0.5-1 mm, no caso dos resíduos industriais, antes da sua adição às soluções de metal.

Soluções de metal

As soluções de Cu(II), Zn(II) e Fe(II) utilizadas em todas as experiências foram preparadas dissolvendo os sais, respectivamente, de $\text{CuSO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em água desionizada, à temperatura ambiente. As concentrações de Cu(II), Zn(II) e Fe(II) foram de 50, 100 e 300 mg/L, respectivamente e os valores de pH das correspondentes soluções aquosas foram 5.8, 6.0 e 3.2. A concentração de cada um dos metais foi seleccionada com base em valores determinados previamente em efluentes reais provenientes das minas de S. Domingos.

Bio-remoção de metais

Todas as experiências de bio-remoção de metais foram realizadas em regime descontínuo, em *erlenmeyers* de 500mL contendo 250 mL de solução de metal, em agitador orbital a 150 rpm, à temperatura ambiente. As concentrações de biosorvente foram 20 g/L quando se utilizaram as macroalgas e entre 20 e 30 g/L, quando se utilizaram os resíduos industriais, as quais correspondem às concentrações óptimas de biosorvente, determinadas em estudos anteriores. O tempo de equilíbrio em todos os ensaios foi de 20 h. Ao longo do processo foram recolhidas amostras e as concentrações dos metais em solução foram determinadas, após centrifugação, por espectrometria de absorção atómica (EAA) num espectrómetro Unicam-M séries 600 SOLAAR.

Efeito do pH inicial (pH_i)

Para o estudo do efeito do pH inicial das soluções de metais sobre a eficiência dos biosorventes seleccionados levaram-se a cabo ensaios ao pH original de cada uma das soluções de metal e variando o pH inicial para valores entre 3-3.5, por adição de H_2SO_4 6M. Após acerto do pH e antes da adição do biosorvente, foram retiradas amostras para determinação da concentração inicial dos metais em solução.

Efeito dos sistemas multi-catiões

A determinação da influência dos sistemas multi-catiões sobre a eficiência de cada biosorvente foi estudada através de ensaios com a presença simultânea de dois ou três dos metais em solução aquosa, nas condições experimentais referidas anteriormente e a pH 3-3.5.

Resultados e discussão

Efeito do biosorvente sobre a bio-remoção de iões Cu(II), Zn(II) e Fe(II) em soluções aquosas acídicas

Os resultados de bioremoção de Cu(II), Zn(II) e Fe(II) de soluções aquosas acídicas pelas duas macroalgas - *Fucus vesiculosus* e *Gelidium*- e por resíduos industriais de *Gelidium* após extracção de agar-agar estão apresentados na Tabela 1. Comparando as capacidades de bioremoção obtidas verifica-se que o biosorvente mais eficiente neste processo foi a macroalga *Fucus vesiculosus*, demonstrando elevados rendimentos de bio-remoção, embora os resíduos industriais das macroalgas *Gelidium* tenham revelado também uma boa capacidade de remoção dos metais, sobretudo no caso do Cu(II), com 84% de rendimento percentual. Estes resultados são bastante favoráveis do ponto de vista económico, dado que estes resíduos constituem um desperdício de uma indústria, com baixo valor económico e podendo representar uma solução ambiental para a própria indústria. Com base nesta conclusão, todos os estudos posteriores realizaram-se utilizando estes dois biosorventes para comparação de resultados.

Tabela 1 - Eficiência das algas *Fucus vesiculosus*, *Gelidium* e resíduos de *Gelidium*, na bio-remoção de Cu(II) (50 mg/L), Zn(II) (100 mg/L) e Fe(II) (300 mg/L). Tempo equilíbrio = 20 h.

Algas	Bio-remoção (%)		
	Cu(II)	Zn(II)	Fe(II)
<i>Gelidium</i>	48	46	69
Resíduos de <i>Gelidium</i>	84	84	77
<i>Fucus vesiculosus</i>	87	90	95

Efeito do pH_i das soluções de metal sobre a eficiência do biosorvente

Dada a elevada importância que o pH inicial das soluções de metal tem, em regra, sobre o rendimento da bio-remoção de metais, realizaram-se experiências a diferentes valores de pH, iniciando o processo com o valor original de cada uma das soluções de metal e comparando os resultados com os obtidos a pH entre 3-3,5, que, como já foi referido, corresponde ao intervalo previamente determinado em amostras reais de águas provenientes das minas.

A tabela 2 mostra os resultados obtidos, verificando-se que a variação do pH inicial, na gama testada, não alterou a capacidade de bio-remoção da *Fucus vesiculosus* relativamente a qualquer dos iões ensaiados. No que se refere aos resíduos de *Gelidium*, a capacidade de bio-remoção apenas foi afectada para o caso do Zn (II) verificando-se um aumento da capacidade de remoção no intervalo de pH de 3-3,5.

Os resultados obtidos são de enorme importância para o tratamento das águas residuais ácidas das minas, porque evidenciam a possibilidade de obter bio-remoções elevadas com os biosorventes utilizados sem necessidade de alteração do pH inicial das águas residuais.

Tabela 2 - Efeito do pH_i da solução de metal na remoção de Cu(II) (50 mg/L), Zn(II) (100 mg/L) e Fe(II) (300 mg/L), por *Fucus vesiculosus* e resíduos industriais de *Gelidium*. Tempo equilíbrio = 20h.

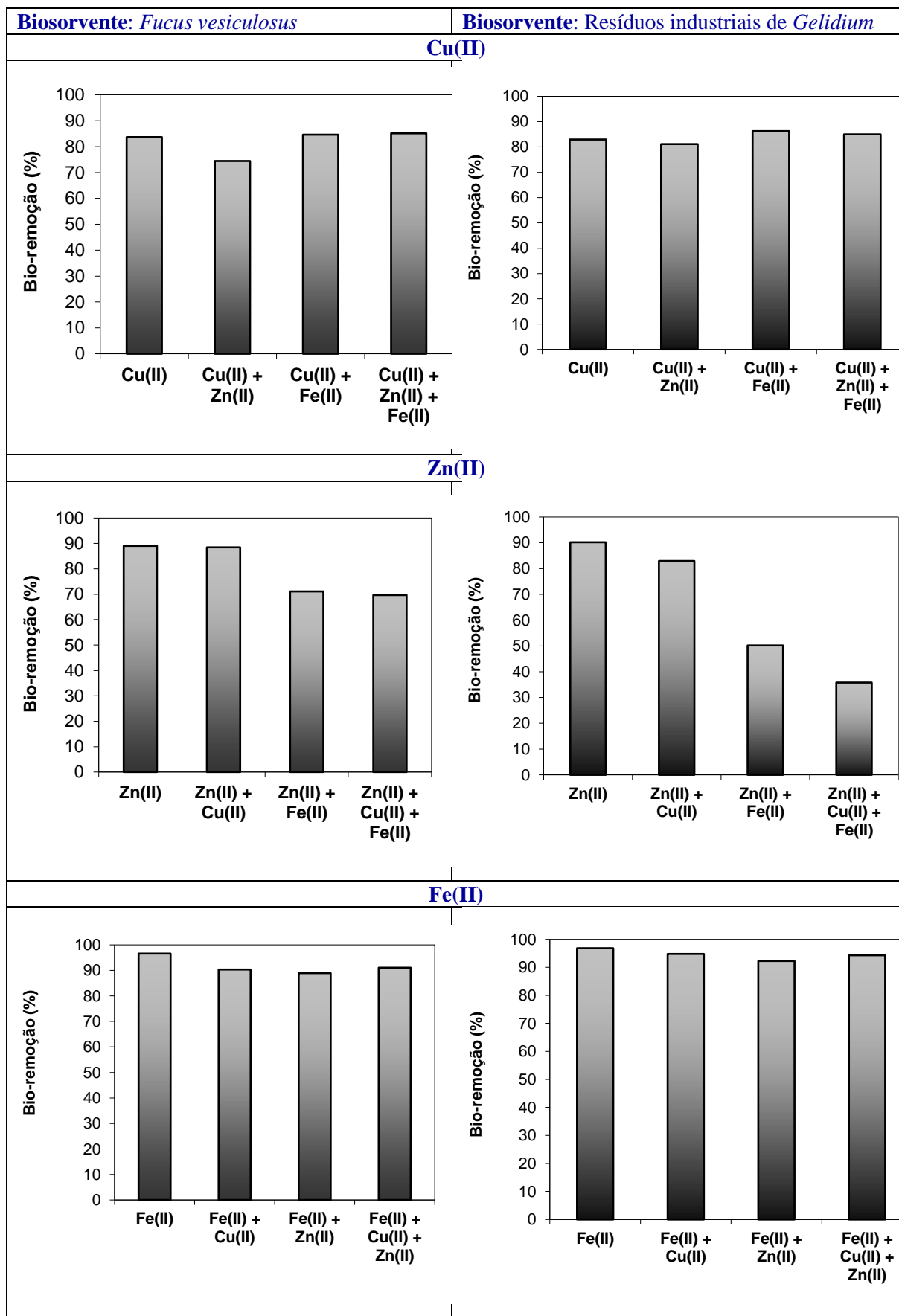
Biosorvente	pH _i	Bio-remoção (%)		
		Cu(II)	Zn(II)	Fe(II)
<i>Fucus vesiculosus</i>	3-3.5	88	93	97
	Original	86	93	97
Resíduos de <i>Gelidium</i>	3-3.5	83	90	97
	Original	84	78	97

Efeito da associação de metais na eficiência do biosorvente

Dado que nos efluentes mineiros, aos quais se destina a aplicação deste processo, co-existem os três metais em estudo, realizaram-se ensaios em soluções contendo dois e três metais simultaneamente para testar a eficiência da biomassa em sistemas multi-catiões e a possível interferência de cada metal na capacidade de bio-remoção dos restantes.

Observando a Fig 1, verifica-se claramente que para os dois biosorventes testados a capacidade de bio-remoção do Zn (II) foi a mais afectada pela presença dos outros metais. A interferência foi ainda mais evidente no caso dos resíduos industriais de *Gelidium*, onde se verificou uma descida significativa do rendimento percentual do processo de bio-remoção de 90 para 36%, em comparação com a *Fucus vesiculosus* que registou uma descida apenas de 89 para 71 % quando em presença dos três metais. Relativamente à capacidade de bio-remoção dos restantes metais, apenas se verificou uma ligeira diminuição no Cu (II), quando em presença de Zn (II), mais evidente no caso de utilização da *Fucus vesiculosus*, onde a percentagem de remoção baixou de 84 para 74 %.

Figura 1 – Efeito da associação de dois ou três metais na eficiência de bio-remoção de cada biosorvente



Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que dos três biosorventes inicialmente testados os mais eficientes para a remoção de íons Cu(II), Cd(II) e Fe(II), em solução aquosa, foram a alga *Fucus vesiculosus* e os resíduos industriais de *Gelidium*. Ambos os biosorventes apresentaram elevados níveis de bio-remoção, para valores de pH baixos (3-3.5).

Quando aplicados a sistemas multicatiões, verificou-se que a capacidade de bio-remoção do Zn(II) por resíduos industriais de *Gelidium* foi bastante afectada, principalmente quando em presença simultânea de Fe(II) e de Cu(II) em solução. Esta observação suscita uma análise cuidadosa entre a vantagem da utilização de um resíduo industrial de baixo custo e que pode minimizar questões de ordem ambiental na própria indústria mas que conduziu a fracos resultados em relação à remoção de Zn(II) e a utilização de macroalgas, abundantes no estuário do rio Tejo, e que apresentaram melhores rendimentos de processo para todos os metais em estudo, mesmo em sistemas multi-catiões.

Independentemente da escolha do biosorvente, este estudo demonstrou a viabilidade de aplicação deste processo de bio-remoção ao tratamento dos efluentes acídicos das minas Portuguesas de S. Domingos. Porém, a aplicação do processo a efluentes provenientes de outras minas deve ter em conta a composição da solução contaminada e as características físico-químicas das espécies intervenientes.

Referências

- [1] Suzuki, Y., Kametani, T. e Maruyama, T., *Wat. Res.*, 39, 1803-1808, 2005.
- [2] Lázaro, N., Sevilla, A. L., Morales, S. e Merqués, A.M., *Wat. Res.*, 37, 2118-2126, 2003.
- [3] Pagnanelli, F., Mainelli, De Angelis S. e Toro, L., *Wat. Res.*, 39, 639-1651, 2005.
- [4] Marques, P.A.S.S. “Descontaminação de soluções aquosas contendo metais pesados, por biomassa microbiana”. Tese de Doutoramento em Biotecnologia, Instituto Superior Técnico, Lisboa, Portugal, 2002.
- [5] Jalali, R., Ghafourian, H., Asef, Y., Davarpanah, S.J. e Spehr, S., *J. Hazardous Materials B*, 92, 253-262, 2002.
- [6] Jianlong, W., *Proc. Biochem.*, 37, 847-850, 2002.
- [7] Davis, T.A., Volesky, B., e Mucci, A., *Wat. Res.*, 37, 4311-4330, 2003.
- [8] Feng, D. e Aldrich, C., *Hydrometallurgy*, 73, 1-10, 2004.
- [9] Zhou, J.L., Huang, P.L. e Lin, R.G., *Environ. Pollution*, 101, 67-75, 1998.
- [10] Figueira, M.M., Volesky, B., Ciminelli, V.S.T. e Roddick, A., *Wat. Res.*, 34, 196-204, 2000.
- [11] Yin, P., Yu, Q., Lin, Z. e Kaewsarn, P., *Environ. Technol.*, 22, 509-514, 2001.
- [12] Valdaman, E. e Leite, S.G.F., *Bioproc. Eng.*, 22, 171-173, 2000.
- [13] Antunes, W.M., Luna, A.S., Henriques, C.A. e Da Costa, A.C.A., *Electronic J. Biotechnology*, 6, nº 3, <www.ejbiotechnology.info/content/vol6/issue3/full/5/index.html>, 2003.
- [14] Cruz, C.C.V., Da Costa, A., Henriques, A.C., Luna, A.S. e Aderval, S., *Biores. Technol.*, 91, 249-257, 2004.
- [15] Padilha, F.P., De França, F.P. e Da Costa, A.C.A., *Piores. Technol.*, 96, 1511 – 1517, 2005.
- [16] Vieira, R. H. S. e Volesky, B., *Internacional Microbiology*, 3, 17-24, 2000.
- [17] Lodeiro, P., Cordero, B., Barriada, J.L., Herrero, R. e Sastre De Vicente, M.E., *Biores. Technol.*, 96, 1796-1803, 2005.

MOVILIZACIÓN DE METALES PESADOS DE MUESTRAS DE TIERRAS CONTAMINADAS

Morales-Robledo R. R., y Navarro-Clemente M. E.

E.S.I.Q.I.E. del I.P N. Ed. 7 U.P.A.L.M. CP 07738 D.F. México (52)55 5729-6000 ext. 55292.
mnavarro@ipn.mx.

Heavy metal mobilization of contaminated soil samples

Abstract

In this work considers a method for the remediation of grounds contaminated with toxic metals, as they are: lead, zinc, and iron (this last one represents a single danger in great concentrations), since as it is well-known, these metals cause alterations in the human organism and some of these affects from concentrations (arsenic and lead) very low. This problem appears in different places from the Mexican Republic, because through the years a strong presence in the mining and iron and steel industry has been had. An alternative method considers making the decontamination of the ground by means of the use of an agent of biodegradable extraction, to certain conditions of acidity, concentration, and time of contact between the phases.

Key words: metals, contamination, remediation

Introducción

En todo el país existen problemas de contaminación aún no cuantificados con precisión. Sin embargo, pueden mencionarse de manera cualitativa los problemas de contaminación generados por el uso de agroquímicos, tanto fertilizantes (en especial los nitrogenados) como de pesticidas (fungicidas, herbicidas e insecticidas), los que son consecuencia del derrame y fugas de combustibles (petróleo y derivados), así como los ligados a actividades mineras en sus etapas de extracción, como en las de procesamiento de los materiales obtenidos, entre otros.

Como consecuencia de varios siglos de actividad minera en México se han producido cantidades muy grandes, pero muy difíciles de cuantificar, de residuos peligrosos. El número de sitios contaminados, aún en las estimaciones más conservadoras, asciende a varios miles de lugares cuyo riesgo potencial es desconocido. De acuerdo con datos publicados en el 2000 por el Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática (INEGI), la superficie de suelo degradado por causas de contaminación en 1999 fue de 25,967 km² [1].

La minería es una de las actividades económicas de mayor tradición en México, que contribuye en gran medida con el desarrollo económico del país, suministrando insumos a una serie de industrias (construcción, metalúrgica, siderúrgica, química y electrónica). De acuerdo con información de la Dirección General de Minas, la industria minera nacional es mayoritariamente metálica, y se dedica principalmente a la producción de cobre, zinc, plata y plomo.

La producción minera en México se concentra en doce entidades: Chihuahua, Michoacán, Zacatecas, Durango, Sonora, Coahuila, Guanajuato, San Luis Potosí, Hidalgo, Sinaloa, Colima y Jalisco [2].

El problema de contaminación por metales también se presenta en otras partes de la República Mexicana, donde ha sido estudiado y documentado, como en el área metropolitana de Monterrey, Nuevo León, donde los vecinos de la empresa Pigmentos y Óxidos S.A., ya han sido afectados por este problema. Otro caso es el que se tiene en el municipio de Villa de la Paz, San Luis Potosí, donde existen tres minas que cuya producción de plata, oro, plomo, cobre y zinc, también han generado contaminación entre la población [3 y 4].

De acuerdo a los indicadores del gobierno, entre los sitios abandonados con mayor cantidad de residuos peligrosos resalta Nuevo León, en donde los principales residuos encontrados son escoria de fundición, aluminio, plomo, cadmio, níquel, aceite, cianuros e hidrocarburos [5].

Los contaminantes se retienen en el suelo principalmente por:

- a) Los procesos de adsorción en la superficie de partículas coloidales, minerales u orgánicas.
- b) Por la formación de complejos con las sustancias húmicas del suelo.

c) Por efecto de reacciones de precipitación las cuales forman sales metálicas insolubles que se acumulan en la parte hidrófoba de las especies húmicas.

En el mercado ambiental de nuestro país, actualmente existen una gran cantidad de empresas que ofrece diferentes tipos de tecnologías para la remediación de sitios contaminados.

Sin embargo, no fue hasta 1997, que las autoridades ambientales establecieron un programa de verificación y certificación de estas empresas. Actualmente para poder realizar un trabajo de remediación es necesario contar con permisos específicos, como la licencia ambiental única (LAU). Esta disposición oficial, ha permitido un mayor control acerca de las tecnologías que se ofrecen para remediar suelos y de las posibilidades reales de éxito que estas permiten.

De acuerdo con datos proporcionados por la SEMARNAT, todas las tecnologías que ofrecen las empresas que cuentan con permisos para remediar suelos contaminados, están enfocadas exclusivamente a la remediación de sitios contaminados con compuestos orgánicos. Del total de empresas autorizadas, ninguna ofrece servicios para la restauración de suelos contaminados con metales. Dentro de los contaminantes tratados, principalmente se encuentran los hidrocarburos, lodos aceitosos, lodos de perforación y recortes de perforación.

De acuerdo con datos proporcionados por 40 empresas autorizadas para remediar suelos contaminados con diferentes tipos de contaminantes, la mayoría utilizan métodos biológicos (biorremediación) para el tratamiento. El lavado de suelos, la oxidación química y la separación física constituyen otra parte importante de las tecnologías más empleadas en México.

Las principales tecnologías empleadas en la remediación de suelos contaminados con metales son europeas y norteamericanas; éstas se pueden clasificar en los siguientes grupos: de aislamiento, de inmovilización, por reducción de toxicidad, separación física y por extracción [6 y 7].

En este trabajo se plantea un método para realizar la descontaminación de una tierra contaminada de una zona minera abandonada, mediante el uso de un agente de extracción biodegradable, a determinadas condiciones de acidez, concentración y tiempo de contacto entre las fases.

Material y Métodos

Muestreo

La investigación se inició con la selección de los lugares de muestreo, tomando en cuenta criterios de distancia, reportes de problemas por contaminación entre la comunidad y los indicadores de la SEMARNAT sobre sitios con residuos peligrosos.

En el muestreo se tomaron las siguientes precauciones:

- Las muestras se extrajeron de una profundidad no mayor a 30 cm, ya que se consideró solo la contaminación que se da por medio de la volatilización de partículas de la superficie del suelo contaminado.
- Se empacó en bolsas de polietileno, para aislarlas de posibles contaminantes en el trayecto.
- El secado de las muestras se llevó a 90° C, por un tiempo total de 15 h, para llevar la muestra a peso constante.
- La discriminación del tamaño de partícula se realizó con un tamiz malla 100 de acero inoxidable, el cual proporciona partículas con diámetro menor a 150 micras.
- La determinación del pH de las muestras se realizó poniendo en contacto 5,00 g de tierra en 10 mL de agua desionizada grado HPLC marca *Cadecon*. Las lecturas fueron tomadas con un potenciómetro de la marca *Conductronic*, modelo: PC18, con un electrodo del tipo P100C-BNC.

Determinación del contenido metálico

La determinación de los metales presentes en las muestras, así como su concentración se realizó por dos métodos.

- El primer método llamado digestión ácida, se hizo por medio de una solución ácida y con aplicación de calor, este procedimiento se ocupa generalmente para saber la cantidad total de los metales en las muestras sólidas.
- La segunda determinación se efectuó por medio de las normas oficiales mexicanas: NOM-052-ECOL-1993 y NOM-053-ECOL-1993, que determinan el contenido metálico que vuelve a un residuo sólido tóxico [8 y 9].

Durante toda la experimentación se utilizó material lavado con detergente común y enjuagado con agua desionizada para evitar interferencias en el análisis y en la experimentación misma. El agua desionizada ocupada para tal efecto fue de la marca *Caledon*, misma que se ocupó durante el desarrollo de todo el trabajo experimental.

El método de digestión ácida utilizado en este trabajo se realizó de acuerdo con el siguiente algoritmo:

- a) A 1 g de cada muestra se le adicionan 40 mL de una solución de HNO₃ y HCl (grado reactivo al 69 y 37%, respectivamente de la marca *Fermont*) en una proporción de 1:3 en volumen.
- b) Se lleva a calentamiento a 150 °C hasta disminuir el volumen a 15 mL aproximadamente.
- c) Se deja enfriar en campana para disminuir la temperatura hasta 60 °C.
- d) Se añaden 50 mL de agua destilada caliente 85 °C.
- e) Se filtra a presión atmosférica con papel filtro del No. 42. *Wathman*.
- f) Se afora a un volumen de 100 mL con agua destilada
- g) El contenido metálico de la muestra se determina por absorción atómica en un equipo *Perkin Elmer Absortion Atomics Series*, model: 2380, serie: 127289.

Determinación del contenido metálico que se considera tóxico (PECT), de acuerdo con las normas mexicanas NOM-052-ECOL-1993 y NOM-053-ECOL-1993:^{8,9}

1. La muestra seca se debe homogeneizar a un tamaño de partícula menor a 1,0 mm.
2. Se hace la selección de la solución de extracción.
3. Se adiciona a una cantidad de muestra de tierra la solución de extracción elegida en una proporción de 1 a 20, en un matraz Erlenmeyer.
4. Se tapa el recipiente herméticamente.
5. Con la ayuda de un agitador magnético, se pone en agitación durante 18 h. Con la opción de destapar el recipiente cada 3 h para despresurizarlo.
6. Filtrar con papel filtro.
7. Analizar por Absorción Atómica.

Resultados

Los lugares que se seleccionaron para la recolección de muestras fueron: Pachuca, mina Mineral Real del Monte y San Luis Potosí, zona aledaña a la empresa Grupo México. La determinación del pH reveló que las muestras de Hidalgo tienen un valor de 7.5 y las muestras de San Luis es de 6.97. Posteriormente se realizaron las determinaciones del contenido metálico por el método de digestión ácida y por el que marca la norma NOM-052-ECOL-1993. Los resultados se encuentran en las tablas 1 y 2.

La prueba de digestión ácida se hizo con el objetivo de conocer el contenido total de cada metal en las muestras, mientras que al utilizar el método propuesto por la norma NOM-052-ECOL-1993 encontramos la cantidad de metales que están biodisponibles.

En estos resultados se puede observar claramente que el cromo no representa un peligro ambiental porque la concentración obtenida por ambos métodos es muy baja, por lo tanto, en el resto de la experimentación este metal ya no se analizó. Por otra parte, se observa que la muestra extraída de la zona aledaña a la empresa Grupo México de San Luis Potosí, no arroja contenido metálico que se considere tóxico al medio ambiente, por lo cual esta muestra queda descartada y el resto de la experimentación se hizo con la muestra del estado de Hidalgo.

Las concentraciones de metales obtenidas al aplicar el método propuesto por la norma mexicana son más bajas que el de digestión ácida porque el ácido que se utilizó para la extracción es más débil.

Aunque la cantidad de metales biodisponibles es menor a la cantidad total de metales en la muestra, este aún se encuentra fuera de los valores máximos permitidos, ya que el que corresponde por ejemplo al Pb es de 5 ppm el máximo permitido y el encontrado es 10 veces mayor, por lo cual resulta necesario buscar métodos que lo eliminen o que lo disminuyan.

Tabla 1. Resultados por digestión ácida.

Metales	Lugar	
	Mineral R.M. Hgo.	Gpo. México S.L.P.
	PPM	PPM
Fe	45500	7050
Mn	18000	50
Zn	17000	100
Pb	9000	90
Cr	60	-

Tabla 2. Resultados por PECT.

Metales	Lugar	
	Mineral R.M. Hgo.	Gpo. México S.L.P.
	PPM	PPM
Fe	6.66	-
Mn	100	-
Zn	633.3	-
Pb	56.66	-
Cr	-	-

Una vez conocida la cantidad total de metales se procedió a llevar a cabo las pruebas con diferentes agentes de extracción.

Los agentes que se seleccionaron de acuerdo con el costo, disponibilidad comercial en el país y comprobada acción enlazante con iones metálicos, fueron:

- Dodecil sulfonato de sodio (SDS).
- Switeriónico octanoíco (Sw. Oct.).
- Bromuro de cetil trimetil amonio (CTABr).
- Ácido nitrilo triacético (NTA).
- Ácido deoxicólico (DA).
- N-(2-acetamido)iminodiacetato (ADA).

El surfactante *Switeriónico* octanoíco no está disponible en el mercado, ya que éste fue sintetizado en nuestro laboratorio. Sin embargo, se eligió por las características que presenta al ser un surfactante gemelo y presentar una CMC baja, adecuada para utilizarse en remediación de suelos contaminados.

Los resultados obtenidos con los agentes de extracción se encuentran en la tabla 3. En esta tabla podemos observar que los mejores resultados se obtienen con el NTA. Al utilizar este compuesto se logró extraer una cantidad apreciable de todos los metales.

Con los surfactantes utilizados no se obtuvieron buenos resultados como se ve en la tabla 3.

Tabla 3. Extracción por agentes secuestrantes

Metales	Agentes de extracción					
	SDS	NTA	DA	ADA	Sw. Oct.	CTABr
Fe	585	7750	10	950	10	35
Mn	95	12500	15	6500	15	20
Zn	110	3625	15	2625	5	15
Pb	80	7600	20	5000	60	20

Conclusiones

El análisis de resultados sobre el contenido metálico total de la tierra procesada en este trabajo revela que la concentración de metales, sobre todo de plomo, es alta y suficiente para causar problemas de salud. Dichos resultados se corroboran con los obtenidos por el análisis PECT, lo que indica que estos metales están biodisponibles y por lo tanto es necesario aplicar un método de remediación al área en donde se encuentran.

Por otro lado, se puede utilizar tanto el ácido nitrilotriacético (NTA) como el N-(2-acetamido)iminodiacetato (ADA). Sin embargo, hay que tomar en cuenta que el ADA es 50 % más biodegradable que el NTA, aunque con éste se logre una mayor extracción.

Bibliografía

1. Reporte de INEGI-SEMARNAP, **1997**.
2. Dirección General de Minas, Subsecretaría de Minas, SEMIP, **2001**.
3. *Indicadores para la evaluación del desempeño ambiental*. **2000**, SEMARNAT: Mexico D.F.
4. Valdés P., F. y V. Cabrera M., *La contaminación por metales pesados en Torreón, Coahuila, México*. En defensa del medio ambiente A.C. Texas Center, **1999**.
5. Orozco, C. y A. Pérez, *Contaminación ambiental una visión desde la química*. **2003**: Thomson.
6. Evanko, C.R. y D.A. Dzombak, *Remediation of metals contaminated soils and groundwater*. **1997**, GWRTAC, E series.
7. Volke S., T. y A. Velasco T., *Tecnologías para la remediación de suelos contaminados*. **2002**, Instituto Nacional de Ecología: México, D.F. p. 2002.
8. SEMARNAT, *NOM-052-ECOL-1993*. **1993**.
9. SEMARNAT, *NOM-053-ECOL-1993*. **1993**.

LOS SISTEMAS AGROFORESTALES COMO MECANISMO DE CONTROL DE LA LIXIVIACIÓN DE NITRATOS

Gerardo Moreno¹ y Lourdes López²

Ingeniería Técnica Forestal, Universidad de Extremadura. Centro Universitario, Plasencia 10600 (Cáceres) ESPAÑA. ¹gmoreno@unex.es; ²lurdesld@unex.es.

Agroforestry systems as an approach to minimizing nitrate leaching

Abstract

Last years, new techniques and forms of sustainable agriculture are arising, given that intensive agriculture is causing several environmental problems. Among these problems, nitrate leaching, and surface water eutrophication deserve much interest in the scientific community and politicians. Agroforestry systems could be used for reducing nutrient lixiviation because tree roots are developed deeper than grass. At the same time, tree grown can be increased, because of nutrient contribution by fertilization, and quality wood, that is demanded, can be produced.

In this paper, we present the current situation of the groundwater quality regarding nitrate level in Spain and experimental evidences recently published on the efficiency of trees in the control of nutrient lixiviation from arable lands and pasturelands are analysed. Finally, we discuss the perspectives of the application of this approach in the context of the Mediterranean intensively fertilised crops and pastures.

Keywords: Agroforestry, rooting system, nutrient uptake, soil nutrient profile, nitrate leaching

Introducción

La presencia de nitratos en las aguas españolas coincide fundamentalmente con las zonas de actividad agrícola intensa y con determinadas prácticas agrarias de abonado. Además, puede asociarse, en menor medida, a los lixiviados de residuos sólidos y vertidos líquidos de aguas sin depurar, apareciendo en estos casos amonio y nitritos que evolucionan posteriormente a nitratos. La reglamentación técnico-sanitaria española -R.D. 1138/1990- para el abastecimiento y control de calidad de las aguas potables de consumo público fija en 50 mg L⁻¹ el valor máximo admisible en las aguas para abastecimiento público. La situación existente en los acuíferos de España se muestra en la tabla 1, donde puede observarse que entre un 1,2% (Cuenca del Norte) y un 66% (Baleares) de los acuíferos analizados presentan niveles excesivos de nitrato. En España en su conjunto más de un 21% de los acuíferos no fueron aptos para el consumo en un estudio exhaustivo realizado el año 1998.

La pérdida de agua y nutrientes por debajo de la zona radicular es casi inevitable con los sistemas actuales de riego y fertilización, debido a su baja eficiencia y a la falta de uniformidad en la aplicación (Pang *et al.*, 1997). Esta es una de las causas de que exista sobrefertilización en muchos cultivos. Así, en España se han medido pérdidas superiores a 100 kg N ha⁻¹ año⁻¹ en cultivos de regadío (Cartagena *et al.*, 1995; Moreno *et al.*, 1996; Causapé *et al.*, 2002).

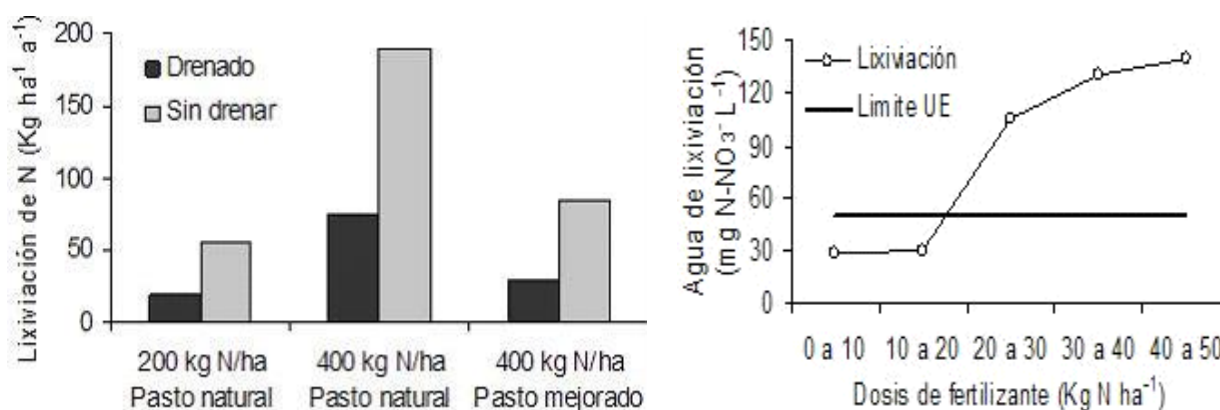
El problema de la lixiviación de nitratos no es sólo sanitario y económico (pérdida de fertilizante), sino también ambiental, por su implicación en la eutrofización de las aguas superficiales. La lixiviación de nitratos constituye, por tanto, un riesgo ambiental que la agricultura debe superar (ver Real Decreto 261/1996 y Directiva 91/676/CEE sobre la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos utilizados en la agricultura). Los Códigos de Buenas Prácticas Agrícolas están basados principalmente en un buen manejo del agua de riego para evitar pérdidas por escorrentía y lixiviación y en una correcta aplicación de los fertilizantes nitrogenados. Este conjunto de normativas nos da una idea precisa del problema que constituyen los nitratos en los medios agrícolas. Las pérdidas de nitratos dependerán del tipo y dosis de fertilizante, del tipo de suelos, ya que las pérdidas mucho más elevadas en suelos arenosos, del tipo de cultivo, rotación y del periodo del año (Figura 1; véase también Pratt, 1984; Sogbedji *et al.*, 2000).

Tabla 1. Estado de los niveles de nitrato en los acuíferos españoles. Niveles superiores a 25 y 50 mg L⁻¹ se consideran como críticos y no son aptos para el consumo humano, respectivamente.

Cuenca	< 25 mg NO ₃ ⁻ L ⁻¹		25-50 mg NO ₃ ⁻ L ⁻¹		50-100 mg NO ₃ ⁻ L ⁻¹		> 100 mg NO ₃ ⁻ L ⁻¹	
Norte	380	93,8%	20	4,9%	4	1,0%	1	0,2%
Duero	75	65,8%	19	16,7%	15	13,2%	5	4,4%
Tajo	182	63,4%	56	19,5%	35	12,2%	14	4,9%
Guadiana	118	33,5%	89	25,3%	110	31,3%	35	9,9%
Guadalquivir	424	66,8%	99	15,6%	56	8,8%	56	8,8%
Sur	380	64,0%	92	15,5%	69	11,6%	53	8,9%
Segura	208	72,5%	36	12,5%	24	8,4%	19	6,6%
Júcar	337	55,4%	117	19,2%	100	16,4%	54	8,9%
Ebro	573	63,1%	194	21,4%	116	12,8%	25	2,8%
Cataluña	776	53,9%	255	17,7%	226	15,7%	183	12,7%
Baleares	31	17,5%	29	16,4%	43	24,3%	74	41,8%
Canarias	507	91,0%	21	3,8%	16	2,9%	13	2,3%
ESPAÑA	3991	62,7%	1027	16,1%	814	12,8%	532	8,4%

Fuente: Mapa de contenido en nitrato de las aguas subterráneas en España en el año 1998 (IGME: <http://aguas.igme.es/igme/homec.htm>). Los datos Baleares se refieren al año 2003.

Figura 1. Efecto de la fertilización nitrogenada y el manejo del suelo en los niveles de lixiviación de nitrógeno. Fuente: MAFF (1991).



Los sistemas agroforestales

Según diversos autores, las pérdidas de nutrientes por lixiviación podrían reducirse considerablemente con la introducción de arbolado en las parcelas agrícolas (silvoagricultura) o de pastos (silvopascicultura), dado que los nutrientes que descienden fuera del alcance de las raíces de las herbáceas pueden ser utilizados eficientemente por los árboles, de raíces más profundas (Figura 2; ver también Mulia y Dupraz, 2005), contribuyendo a su desarrollo y al control de la contaminación de acuíferos y cauces de agua (Young, 1997).

Además, la introducción de arbolado en los espacios agrarios contribuye de manera significativa a mejorar las condiciones ambientales del mismo, por mejora del paisaje, control de erosión y lixiviación, incremento de la biodiversidad y sumidero de carbono (Nair *et al.* 2004), aspectos todos ellos de gran actualidad en las políticas ambientales europeas, nacionales y regionales. Además, la plantación de árboles productivos en estas tierras puede reportar importantes beneficios económicos al incrementar y diversificar la actividad y la renta agraria de tierras marginales. Por último, el empleo de especies productoras de madera de calidad se contempla con grandes perspectivas de mercado futuro (Montero *et al.*, 2003). Sin embargo, en España menos del 5 % de los cultivos herbáceos se desarrollan en parcelas con presencia de arbolado, intercalado o perimetral (MAPYA, 2003).

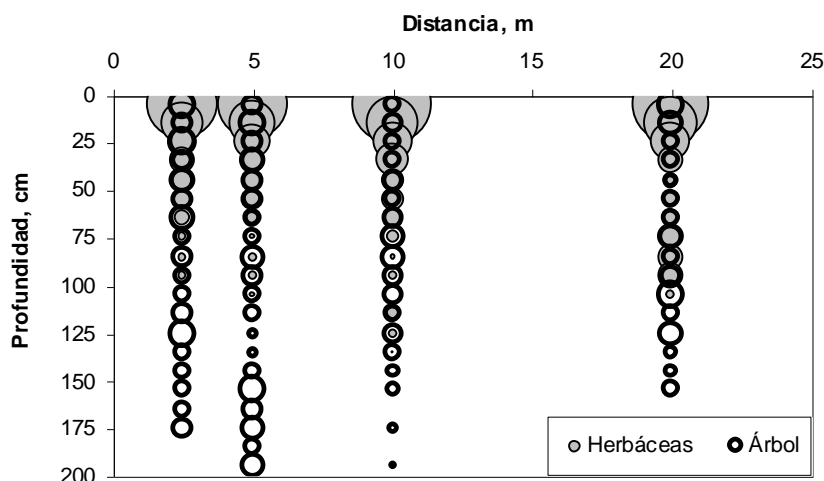


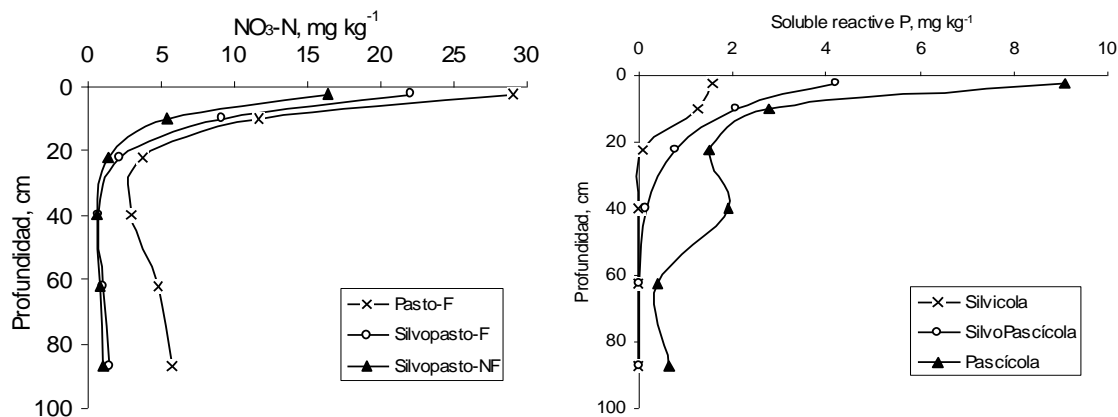
Figura 2. Perfil radicular de encina y avena a diferentes distancias del tronco en dehesas del centro-oeste español. El tamaño de la burbuja es proporcional a la densidad de raíces. Adaptada de Moreno et al. (2005).

El papel de los árboles en el control de la lixiviación

Recientemente Palma *et al.* (2006) han modelizado la eficacia de los sistemas agroforestales en el control de la lixiviación con distintas combinaciones de árboles-herbáceas para las diferentes ecorregiones de Europa con resultados prometedores, que deberán ser corroborados experimentalmente. También ha sido mostrada la eficacia de los árboles en la reducción de los niveles de lixiviación, tanto en parcelas agroforestales en áreas tropicales como por la vegetación riparia en zonas templadas (ver Schultz *et al.* (2004) y Nair y Graetz (2004) para una revisión). Estos últimos autores han mostrado la eficacia de los árboles en el control de la lixiviación, tanto de nitrato como de fósforo soluble, en sistemas silvopastorales sobre suelos arenosos de Florida (Figura 3). El P es uno de los responsables de la eutrofización de las aguas, junto con el N, porque si bien este último elemento se lava más fácilmente, la cantidad de P necesaria para que se produzca eutrofización es mucho menor.

Resultados similares han sido encontrados por Hartemink *et al.*, (1996) y Buresh y Tian (1997) en oxisoles (Ferrasol) y alfisoles (Acrisol) en sistemas subhúmedos de Kenia, basados en la plantación de *Sesbania*, árboles que presentan la mitad de sus raíces por debajo de la máxima profundidad radicular del maíz, reduciendo fuertemente el contenido de nitrato entre 50 y 200 cm de profundidad. En plantaciones de café con fertilización, en Costa Rica, Babar y Zak (1995) midieron niveles de lixiviación de nitrato 3 veces mayores en parcelas sin arbolados que en parcelas adyacentes sombreadas (con arbolado).

Figura 3. Efecto de los sistemas silvopastorales en el perfil de concentración de (a) nitrato en función del tipo de sistema (pastoral y silvopastoral fertilizados con 90 kg N ha^{-1} , y silvopastoral no fertilizado; Pecan tree: *Carya illinoensis*) y (b) fósforo soluble reactivo en 3 tipos de sistemas (silvícola, pascícola y silvopascícola los 3 sin fertilizar; *Paspalum notatum* & *Pinus elliottii*). Fuente nutrientes en función del uso del suelo o sistema. Fuente: Nair y Graetz (2004).



La eficacia del arbolado depende en gran medida del sistema radicular del arbolado, así árboles que extiendan sus raíces tanto horizontal como verticalmente (Figura 2) podrán ser muy eficientes en el control de la lixiviación, mientras que aquellos que apenas desarrollen sus raíces horizontalmente (hacia el área ocupada por el cultivo o pasto), serán menos eficientes (Figura 4).

Como resultados del potencial del arbolado para capturar nutrientes desde capas profundas, lixiviados desde los suelos agrícolas y pastos, el volumen de nutrientes exportados a los acuíferos y cauces de agua se reduce drásticamente. Así, una banda de arbolado dispuesta entre las parcelas agrícolas y los cauces de agua se ha mostrado como muy eficiente en la reducción de la contaminación por N y P (Figura 5).

Figura 4. Perfiles radiculares (cm cm^{-3} de raíces finas: $< 2 \text{ mm}$) y de nitrógeno mineral a diferentes distancias del tronco en una plantación de palmeras de aceite (*Elaeis guineensis*) en Amazona central. Datos en Fuente: Schroth et al. (2000).

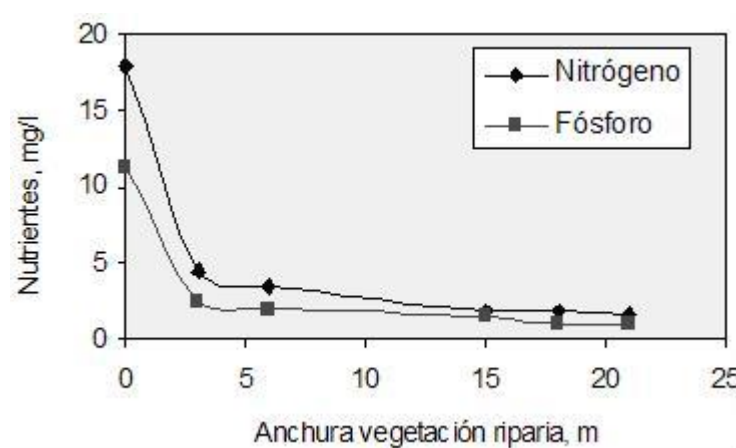
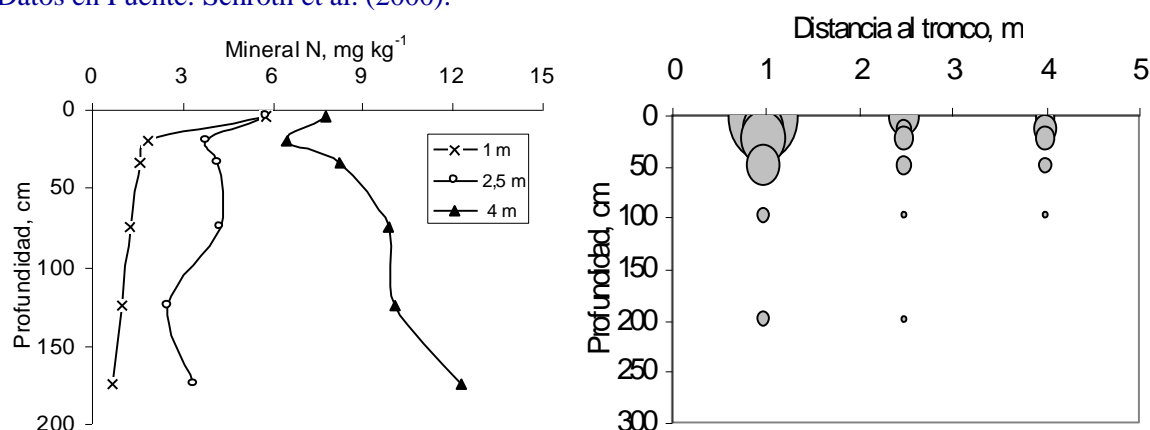


Figura 5. Papel de las bandas de árboles riparios en la reducción de la exportación de nutrientes desde las parcelas agrícolas hasta los cauces de agua adyacentes. Fuente: Brady y Weil, 2002.

Perspectivas en la agricultura mediterránea

No existe ningún trabajo experimental publicado sobre la eficacia del arbolado en el control de la lixiviación del nitrato en ambientes mediterráneos, en los que buena parte de la mineralización de N se produce en otoño-invierno (Gallardo y Merino, 1998), cuando los árboles caducifolios no tienen hojas y por tanto apenas absorben nutrientes. No obstante, la presencia de sistemas radicales normalmente profundos en las especies leñosas mediterráneas (Schenk y Jackson, 2002) nos hace pensar en un alto potencial como herramienta de control de la lixiviación, pues además de la posible absorción de nutrientes desde capas profundas, es esperable una baja competitividad con el estrato herbáceo (Moreno et al., 2005).

Probablemente las zonas de mayor interés para la puesta en marcha de los primeros ensayos en nuestro entorno sean las que presentan cultivos de regadío, con mayores problemas de contaminación difusa (fuerte fertilización, irrigación, suelos generalmente de textura gruesa y cercanía de cauces de agua) y mayor potencial para el crecimiento del arbolado. Especialmente interesantes son las praderas permanentes y cultivos forrajeros de regadío (200000 ha en la España mediterránea; MAPYA, 2003), por las necesidades de sombra que vienen determinadas por la normativa sobre bienestar animal (criterio de ecocondicionalidad para la percepción de las primas ganaderas; R.D. 2352/2004). Además, no hay que olvidar que en las zonas de clima Mediterráneo la producción óptima de los pastos se produce bajo un régimen de sombra de hasta un 50 % (Montard *et al.*, 1999).

En este sentido, el actual Reglamento Europeo de Desarrollo Rural (Reglamento CE 1698/2005) en su Artículo 41, posibilita la financiación de plantaciones agroforestales por primera vez en la PAC para el periodo 2007-2013. Algunas experiencias prometedoras han surgido en los últimos años en diferentes países europeos (v. g., Paris *et al.*, 2005; Chiffot *et al.*, 2005; Burgess *et al.*, 2004). Algunos de los árboles ensayados por estos autores para la implantación de sistemas silvopastorales son cerezo (*Prunus persica*, *P. avium*), fresno (*Fraxinus excelsior*), chopo (*Populus* sp), nogal (*Juglans regia*), serbal (*Sorbus domestica*).

Bibliografía

- Babbar L. y Zak D., 1995 Nitrogen loss from coffee agroecosystems in Costa Rica: leaching and denitrification in the presence and absence of shade trees, *Journal of Environmental Quality* 24:227-233;
- Brady N.C. y Weil, R.R. 2002. *Elements of the nature and properties of soils*. Pearson, Prentice Hall, New Jersey.
- Buresh, R.J., and G. Tian. 1997. Soil improvement by trees in sub-Saharan Africa. *Agroforestry Systems* 38:51–76.
- Burgess P. J., Incoll L. D., Corry D. T., Beaton A. y Hart B. J.. 2004. Poplar (*Populus* spp) growth and crop yields in a silvoarable experiment at three lowland sites in England, *Agroforestry Systems*, 63, 157-169
- Cartagena, M.C., Vallejo A., Díez J.A., Bustos A., Caballero R. y Roman R. 1995. Effect of the type of fertilizer and source of irrigation water on N use in a maize crop. *Field Crops Res.* 44:33–39.
- Causapé, J., Isidoro D., Quílez D. y Aragüés R. 2002. Water and nitrogen management in the irrigation district nº V of Bardenas (Zaragoza, Spain) and environmental impact on water resources. Proc. VII Congr. European Soc. for Agron., Córdoba, Spain. 15–18 July 2002. p. 69–70. Junta de Andalucía, Sevilla, Spain.
- Chiffot V, Bertoni G, Cabanettes A, Gavaland A . 2005. Beneficial Effects of Intercropping on the Growth and Nitrogen Status of Young Wild Cherry and Hybrid Walnut Trees. *Agroforestry Systems*, Vol. 66, pp. 13-21.
- Gallardo, A. y Merino, J. (1998): Soil nitrogen dynamics in response to carbon increase in a Mediterranean shrubland of SW Spain. *Soil Biol. Biochem.* 30 (10/11): 1349-1358.
- García-Barrios L. y Ong C.K. 2004. Ecological interactions in simultaneous agroforestry systems in the tropics: management lessons, design tools and research needs. *Agroforest Syst* 61: 221-236.
- Hartemink, A.E., R.J. Buresh, B. Jama, and B.H. Janssen. 1996. Soil nitrate and water dynamics in sesbania fallows, weed fallows, and maize. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60:568–574.
- M AFF 1991: Code for good agricultural practice for the protection of water. London, Ministry of Agriculture, Fisheries and Food.
- MAPYA 2003. Anuario de Estadística Agroalimentaria. Ministerio de Agricultura y Pesca. www.mapya.es.
- Montard de F. X., Rapey H., Delpy R. & Massey P. 1999. Competition for light and nitrogen in an association of hazel (*Coryllus avellana* L.) and cocksfoot (*Dactylis glomerata* L.). *Agroforest Syst* 43: 135-150.
- Montero G. (coord.); Cisneros O.; Cañellas I. 2003. Manual de selvicultura para plantaciones de especies productoras de madera de calidad. Mundi Prensa, Madrid. 284 pp.
- Moreno G., Obrador J.J., Cubera E. y Dupraz C. 2005 Fine root distribution in Dehesas of Central-Western Spain. *Plant & Soil* (2005) 277:153–162

- Moreno, F., J.A. Cayuela, J.E. Fernández, E. Fernández-Boy, J.M. Murillo y Cabrera F. 1996. Water balance and nitrate leaching in an irrigated maize crop in SW Spain. *Agric. Water Manage.* 32:71–83.
- Mulia R., Dupraz C., 2005. Unusual 3D fine root distributions of two deciduous tree species observed in Southern France: what consequences for root dynamics modelling. *Plant and Soil* (in press).
- Nair P.K.R., Rao M.R. y Buck L.E. (Eds.). 2004. *New Vistas in Agroforestry: Compendium for 1st World Congress of Agroforestry, 2004*. Series: *Advances in Agroforestry*, vol. 1. Springer, New York.
- Nair V.D. y Graetz D.A. 2004. Agroforestry as an approach to minimizing nutrient loss from heavily fertilized soils: The Florida experience. *Agroforestry systems* 61: 269-279.
- Palma J H N, Graves A R, Bunce R G H, Burgess P J, de Filippi R, Keesman K J, van Keulen H, Liagre F, Mayus M, Moreno G, Reisner Y, Herzog F. 2006. Modeling environmental benefits of silvoarable agroforestry in Europe. *Agriculture, Ecosystems and Environment* (En revisión).
- Pang, X.P., Letey J., y Wu L. 1997. Irrigation quantity and uniformity and nitrogen application effects on crop yield and nitrogen leaching. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61:257–261
- Paris, P.; Pisanelli, A.; Todaro, L.; Olimpieri, G.; Cannata, F. 2005. Growth and water relations of walnut trees (*Juglans regia* L.) on a mesic site in central Italy: effects of understorey herbs and polyethylene mulching
65, pp. 113-121(9).
- Pratt, P.F. 1984. Nitrate use and nitrate leaching in irrigated agriculture. p. 319–333. In R.D. Hauck (ed.) *Nitrogen in crop production*. ASA, CSSA, and SSSA, Madison, WI.
- Schenk H J and Jackson R B 2002 The global biogeography of roots. *Ecological Monographs* 72(3), 311-328.
- Schroth G.; Rodrigues M.R.L.; D'Angelo S.A.. 2000. Spatial patterns of nitrogen mineralization, fertilizer distribution and roots explain nitrate leaching from mature Amazonian oil palm plantation. *Soil Use and Management*, Volume 16, Number 3, September 2000, pp. 222-229(8)
- Schultz R.C., Isenhardt T.M., Simpkins W.W. y Colleti J.P. 2004. Riparian forest buffers in agroecosystems- lessons learned from the Creek Watershed, central Iowa, USA. *Agroforestry systems* 61: 35-50.
- Sogbedji, J.M., van Es H.M., Yang C.L., Geohring L.D. y Magdoff F.R. 2000. Nitrate leaching and nitrogen budget as affected by maize nitrogen rate and soil type. *J. Environ. Qual.* 29:1813–1820.
- Young A. 1997. *Agroforestry for soil management*. CAB International, Wallingford, UK, 320 pp.

RESISTENCIA AL ARSÉNICO DE ESPECIES ARBUSTIVAS SILVESTRES UTILIZADAS EN REVEGETACIÓN. POSIBLE APLICACIÓN EN FITORRECUPERACIÓN DE SUELOS

Moreno-Jiménez, E.; Esteban, E.; Carpena-Ruiz, R.O.; Peñalosa, J.M.

Departamento de Química Agrícola. Universidad Autónoma de Madrid. 28049- Madrid.

e-mail: eduardo.moreno@uam.es.

Arsenic resistance of wild shrubs species used in revegetation. Potential application to soil phytoremediation

Abstract

*A hydroponic experiment, with perlite as substrate and different arsenate doses (0, 5, 50 and 250 $\mu\text{M As}$), was designed to investigate the capacity of As accumulation and stress resistance in *Pistacia lentiscus* (common name lentisk), *Myrtus communis* (myrtle), *Arbutus unedo* (dwarf strawberry tree) and *Retama sphaerocarpa* (retama). These species are Mediterranean shrubs widely used for revegetation of degraded lands. All studied plants have resisted the tested As doses, being both, myrtle and retama, the most resistant. Besides that, myrtle accumulated more quantity of As, though no differences were observed in organ concentration of As. On the other hand, retama is a N-fixing plant, which can be useful in land reclamation. Dwarf strawberry tree stored predominantly As in the roots, in comparison with the behaviour of the other plant species, and presented the less interesting behaviour. Chlorophyll concentration was reduced by As treatments; in contrast, oxidative stress and total thiols increased.*

Keywords: *Arsenate; bioaccumulation; Mediterranean shrubs; stress indexes.*

Palabras claves: Arbustos mediterráneos; arseniato; bioacumulación; índices de estrés.

Introducción

El arsénico es un contaminante ampliamente distribuido, cuyos efectos tóxicos en las plantas abarcan desde inhibición del crecimiento hasta aumento del estrés oxidativo en los tejidos vegetales o reducción del nivel de clorofilas en hojas. Por otro lado, se ha comprobado que en algunas plantas la concentración de tioles cumple un papel importante en la defensa ante el As, mediante su acomplejación (Hartley-Whitaker y col., 2001).

La fitorrecuperación de suelos contaminados por arsénico consiste en la utilización de especies vegetales para mejorar el estado del suelo, ya sea por extraer el contaminante o por disminuir la disponibilidad y, por tanto, el riesgo que genera (Salt y col., 1995).

Pistacia lentiscus (lentisco), *Myrtus communis* (mirto), *Arbutus unedo* (madroño) y *Retama sphaerocarpa* (retama) son especies silvestres arbustivas mediterráneas utilizadas frecuentemente en revegetación de emplazamientos degradados. En cuanto al sistema de cultivo, la perlita ha mostrado unas características que imitan mejor al suelo que la hidroponía pura, permitiendo al mismo tiempo condiciones controladas de dosificación de elementos tóxicos (Vázquez y Carpena-Ruiz, 2005).

Los objetivos de presente trabajo son:

- Evaluar la resistencia al As del lentisco, el mirto, el madroño y la retama en condiciones controladas.
- Comparar la bioacumulación de As en las cuatro especies.

Material y Métodos

Planteamiento experimental

Las plantas de las cuatro especies, elegidas de porte similar a las empleadas en revegetación, se lavaron en agua y se trasplantaron a tiestos de 20 L tipo Riviera con perlita como sustrato y un depósito de disolución nutritiva de 2 L al fondo. La composición de la disolución nutritiva fue: 1,5 mM KNO_3 , 1,5 mM $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 1 mM KH_2PO_4 , 1 mM MgSO_4 , 0,75 mM K_2SO_4 , 53,76 $\mu\text{M Fe-EDDHA}$, 27,3 $\mu\text{M MnSO}_4$, 0,32 $\mu\text{M CuSO}_4$, 0,77 $\mu\text{M ZnSO}_4$, 46,25 $\mu\text{M H}_3\text{BO}_3$, 0,016 $\mu\text{M} (\text{NH}_4^+)\text{Mo}_7\text{O}_{24}$. Las dosis

aplicadas fueron: 0, 5, 50 y 250 μM de As (como Na_2HAsO_4). La disolución nutritiva se renovó cada 8 días. Los tratamientos se replicaron cuatro veces.

Se realizó una toma de muestra destructiva a los 2 meses del inicio del tratamiento. El material vegetal se lavó primero con agua del grifo intensa y posteriormente se aclaró con agua destilada durante 2 minutos. Posteriormente, se dividió en raíz, tallo y hojas (tallos verdes en el caso de la retama) y una parte se secó a 70 °C durante 2 días. El resto del material vegetal se homogeneizó en N_2 líquido y se almacenó a -20 °C para el análisis de clorofilas, malondialdehído y tioles.

Determinaciones analíticas

Las muestras secas se mineralizaron mediante digestión ácida (Lozano-Rodríguez y col., 1995). Se pesó 0,20 g de material homogeneizado de raíz, tallo u hoja en frascos de vidrio de autoclave de 50 mL. Al material vegetal se le añadieron: 4 mL H_2O , 1,3 mL HNO_3 y 0,9 mL H_2O_2 ; y se realizó la digestión en autoclave a 125 °C y $24,5 \times 10^4 \text{ Nm}^{-2}$ durante 30 minutos. Se filtró (*Whatman* n° 41) y se llevó a un volumen final de 15 mL. En este extracto se analizó el As mediante ICP-MS.

Se tomaron aproximadamente 0,35 g y se homogeneizaron con acetona 80%. Se filtró, enrasándose a 50 mL con acetona. Se estimó el contenido en clorofila *a* y *b* según Arnon (1949).

Para la determinación del malondialdehído (MDA), se pesaron 0,10 g de material vegetal fresco y se añadió 1 mL de reactivo colorimétrico TCA-TBA-HCl-BHT [ácido tricloroacético 15% (TCA), ácido 2-tiobarbitúrico 0,37% (TBA), ácido clorhídrico 0,25 M (HCl) con 0,01% de hidroxitolueno butilado (BHT)] (Heath and Packer, 1968). Se agitó y la suspensión resultante se calentó en baño de agua durante 30 min a 90 °C. Luego, se centrifugó 5 min a 11000 x g y se recogió el sobrenadante para la determinación colorimétrica del MDA a 535 nm. Se restó la absorbancia a 600 nm para corregir la turbidez no específica que presentan los sobrenadantes de las muestras. La concentración de MDA se calculó utilizando $1,56 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ como coeficiente de extinción molar.

Para la determinación de los Tioles totales, se pesó 0,10 g de material vegetal fresco y se añadieron 400 μL de NaOH 1M conteniendo 1 g mL^{-1} de NaBH_4 . Se agitó y la suspensión resultante se centrifugó 5 min a 11000 x g. Se recogió el sobrenadante y se eliminó el exceso de NaBH_4 mediante la adición de 100 μL HCl 35 % seguido de agitación y centrifugación durante 5 minutos a 11000 x g. Finalmente, sobre 500 μL de sobrenadante se añadieron 500 μL de reactivo colorimétrico, ácido 5,5'-ditiobis(2-nitrobenzoico) (DTNB) 300 μM en tampón fosfato 0,5 M a pH=7,5, y se determinaron los compuestos tiólicos a 412 nm. Se realizó una curva de calibrado con Glutation (Jocelyn, 1987).

Análisis de datos

Los datos fueron procesados estadísticamente con el programa estadístico SPSS versión 13.0, utilizado para comparar las medias de los tratamientos mediante análisis de varianza (ANNOVA) y Test de Duncan, con una significación del 95 %. Para evaluar el crecimiento se utilizó el *incremento relativo del crecimiento (RGI)*: $[\text{Peso final} - \text{Peso inicial}] / \text{Peso inicial}$; todo en peso fresco.

Resultados

Concentración y acumulación de As en planta

La concentración de As en los órganos de lentisco, mirto, madroño y retama creció en respuesta a la dosis de As aplicada (Figura 1). La raíz de madroño fue la que más As concentró para las dosis de 5 y 50 μM As, pero su tallo y hojas mostraron una concentración más baja que el resto de las especies.

El mirto acumuló más As para todas las dosis aplicadas, aunque para la dosis 50 μM se observaron menores diferencias entre las distintas especies (Figura 2). Para todas las dosis, el madroño fue el que menor fracción de As acumuló en parte aérea, reteniendo prácticamente la totalidad del As en raíz. Por último, para la dosis más alta, el madroño fue el que acumuló menos As (datos no mostrados).

Figura 1. Concentración de As en plantas de lentisco, mirto, madroño y retama cultivadas con distintas dosis de As durante 2 meses (Media \pm E.T.).

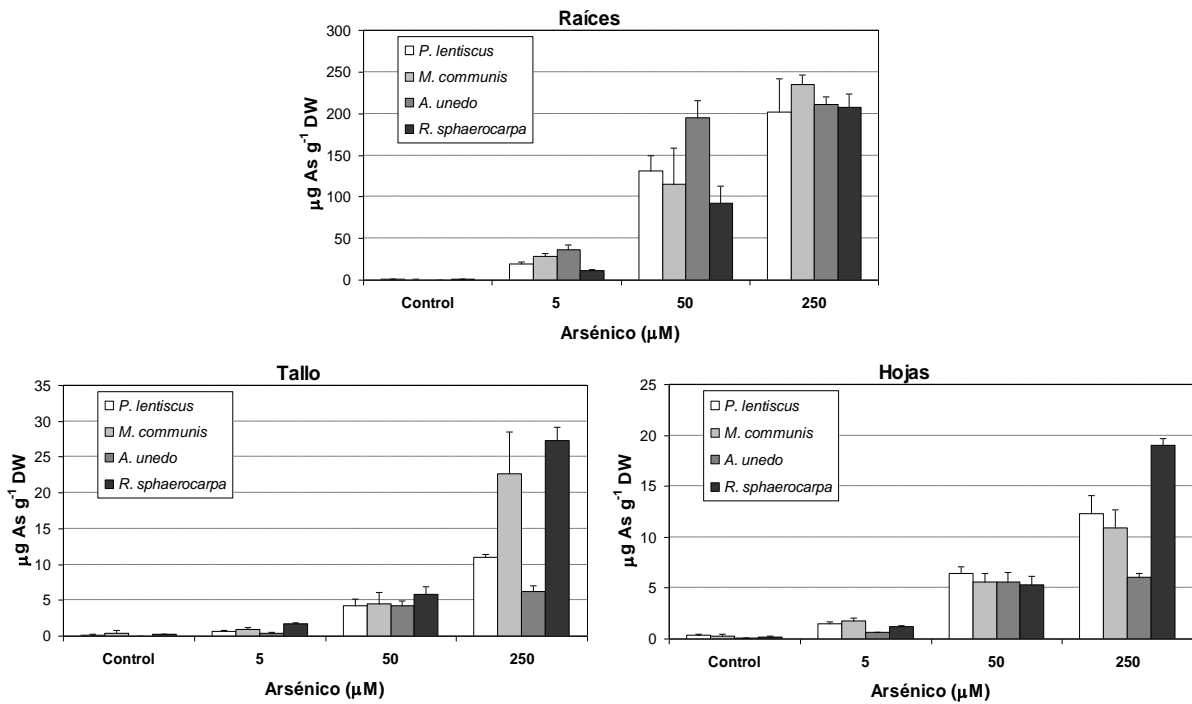
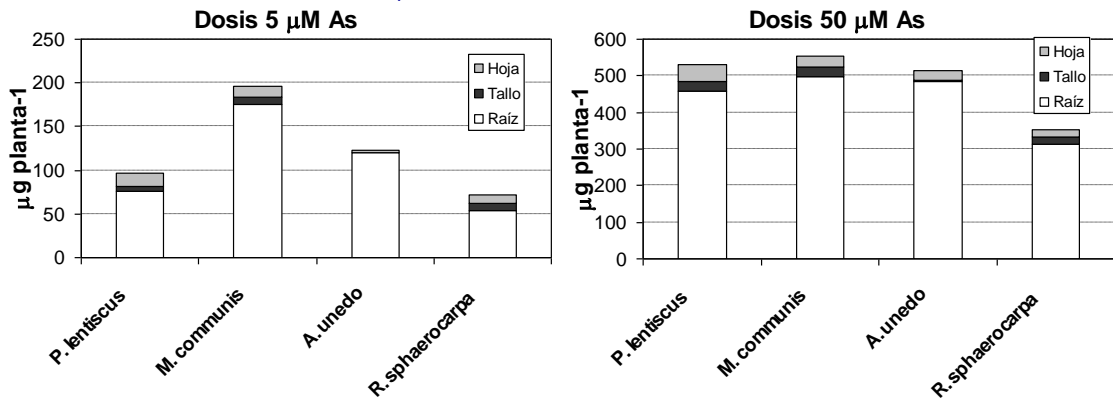


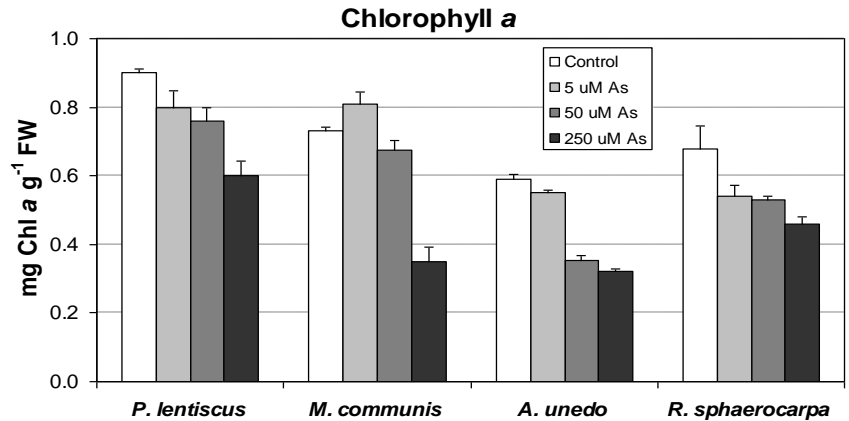
Figura 2. Acumulación de As en plantas de lentisco, mirto, madroño y retama cultivadas con 5 y 50 μM de As durante 2 meses.



Efectos sobre el crecimiento

El crecimiento en las plantas de las cuatro especies estudiadas se inhibió debido a las dosis altas de As ($\geq 50 \mu\text{M}$ As), aunque el lentisco ya se mostró afectado con la dosis 5 μM (Figura 3). En general, el mirto y la retama mostraron una menor reducción del crecimiento, mientras el madroño y el lentisco resultaron más sensibles.

Figura 3. Incremento relativo del crecimiento (RGI) en plantas de lentisco, mirto, madroño y retama crecidas con distintas dosis de As durante 2 meses (Media \pm E.T.).



Síntomas visuales e índices de estrés

Para la dosis más alta de As se observaron síntomas visuales de daños como clorosis y necrosis en hojas de lentisco, mirto y madroño, mientras en la retama estos síntomas no se observaron de forma clara.

Los niveles de clorofila *a* en hoja se redujeron debido al As en las hojas de todas las especies arbustivas estudiadas (Figura 4). La especie más afectada en porcentaje de reducción fue al madroño, aunque el mirto también sufrió una reducción muy drástica para la dosis de As más alta. Los niveles de clorofila *b* fueron menos sensibles a la aplicación de As (datos no mostrados).

La presencia de As en el medio de cultivo indujo un incremento de la concentración de MDA en los tejidos vegetales de las cuatro especies estudiadas, sobre todo a las dosis altas (Figura 5). La raíz fue el órgano en el que mayores incrementos se observaron, siendo el madroño la especie que sufrió un mayor incremento porcentual de los niveles de MDA, tanto en hojas como en raíz.

Se produjo un aumento de la síntesis de grupos tiólicos en raíces y hojas de las cuatro especies estudiadas en respuesta a la aplicación de As en la disolución nutritiva (Figura 6). La concentración de tioles en hojas fue mayor que en raíz, sin embargo, la raíz es donde se produce un mayor incremento en porcentaje del contenido en tioles. El mirto mostró una marcada respuesta ante los niveles crecientes de As, mientras que las raíces de madroño mostraron una gran capacidad para concentrar tioles para la dosis mayor de As.

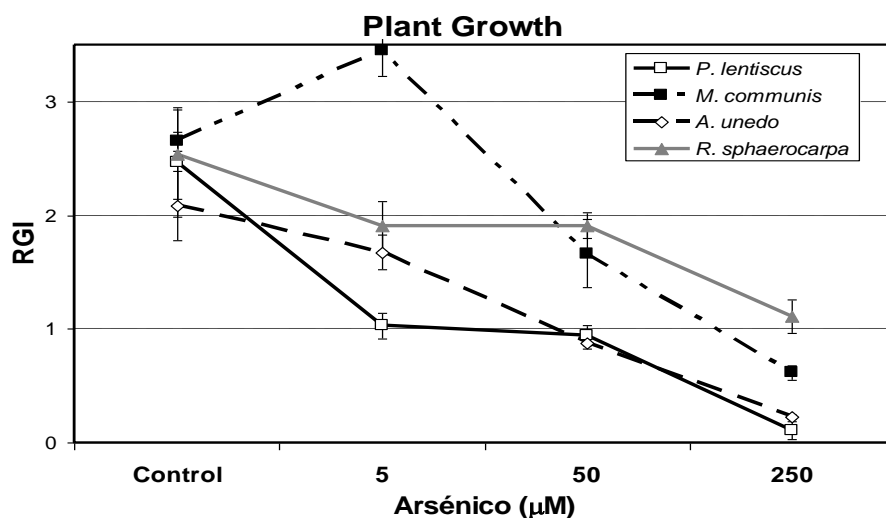


Figura 4. Concentración de clorofila *a* en hojas de plantas de lentisco, mirto, madroño y retama cultivadas con distintas dosis de As (μ M) durante 2 meses (Media \pm E.T.).

Figura 5. Concentración de MDA en raíz y hojas de plantas de lentisco, mirto, madroño y retama cultivadas con distintas dosis de As durante 2 meses (Media \pm E.T.).

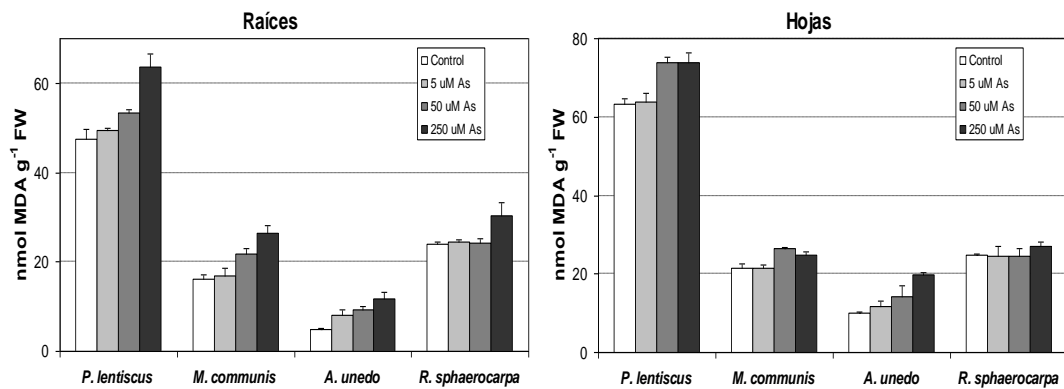
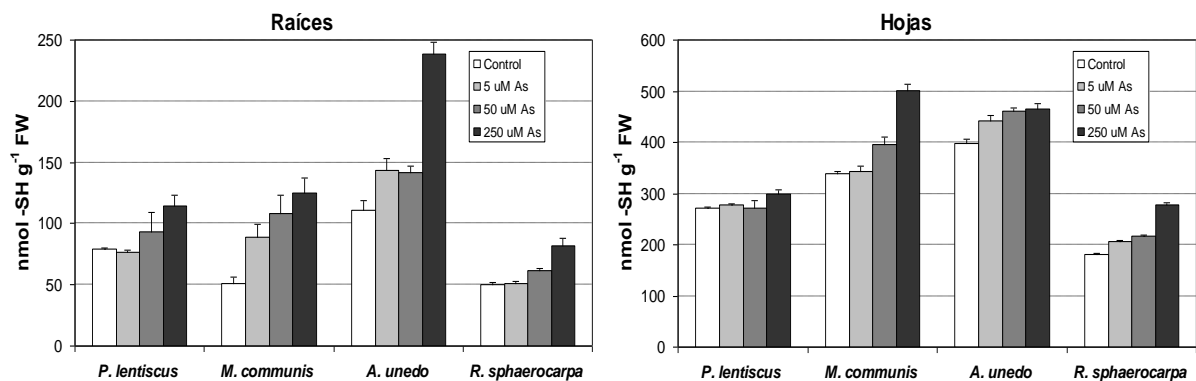


Figura 6. Concentración de tioles totales en raíz y hojas de plantas de lentisco, mirto, madroño y retama cultivadas con distintas dosis de As durante 2 meses (Media \pm E.T.).



Discusión

Estudios previos han demostrado que una dosis de 13,34 μM de As en hidroponía se corresponde con los niveles de contaminación residual en suelos afectados por el vertido tóxico en Aznalcóllar (Esteban y col. 2002), por lo que los resultados obtenidos en nuestro trabajo para el intervalo 5-50 μM podrían ser equivalentes a los presentes en suelos contaminados con As.

El arsénico se acumuló principalmente en la raíz de todas las especies arbustivas estudiadas: lentisco, mirto, madroño y retama, aunque fue el madroño el que menor proporción de As acumuló en parte aérea. En relación a este punto, se observa que las raíces mostraron mayor incremento de tioles totales, y mayor estrés oxidativo, concentración de MDA, que es un producto de la peroxidación de lípidos en membranas biológicas (Hartley-Whitaker y col., 2001). Todo ello indicaría que los órganos más afectados por la toxicidad del As son las raíces en las cuatro especies estudiadas, algo que ha sido descrito también para otras especies vegetales (Abedin y Meharg, 2002).

Por otro lado, la presencia de As disminuyó el nivel de clorofilas en todas las especies, algo que ha sido comprobado en otras especies (Mascher y col., 2002), siendo la retama la que mostró menor reducción.

Comparando las especies, el mirto acumuló más arsénico, sobre todo para las dosis bajas, mientras que, a altas dosis, el madroño fue el que menos As acumuló. A su vez, el madroño es el que más proporción de As almacenó en raíz. El crecimiento se redujo en menor medida en el mirto y la retama para las dosis de As aplicadas, mientras el lentisco y el madroño mostraron una reducción más acusada con un patrón similar entre ellos. Como la reducción del crecimiento es un parámetro usado para definir la resistencia al As de las plantas, el mirto y la retama serían a priori las más resistentes.

El mirto es una especie con características interesantes para fitorrecuperación (probablemente fitoestabilización) de emplazamientos mediterráneos con As por dos motivos: acumuló más As y mostró una alta resistencia al mismo. Además, esta especie se comporta como las variedades tolerantes al As de *Holcus lanatus* previamente estudiadas, que presentan una inducción de la síntesis de tioles y una menor reducción de crecimiento, en respuesta a la presencia de As (Hartley-Whitaker y col., 2001). Por otro lado, la retama presentó también una elevada resistencia al As y un bajo estrés, lo que unido a su condición de fijadora de N₂, podrían hacerla interesante para la fitorrecuperación en suelos pobres en N, siendo además una especie que favorece la actividad biológica del suelo (García y col., 2005). El madroño parece la especie menos resistente, ya que sufrió más daños y acumuló menos As a altas dosis.

Agradecimiento

Este Proyecto ha sido financiado por el MEC, CTM 2004-06715-C02-01. Las plantas fueron suministradas por la Consejería de Medio Ambiente (Junta de Andalucía).

Bibliografía

- Abedin, M.J.; Meharg, A.A. Relative toxicity of arsenite and arsenate on germination and early seedling growth of rice (*Oriza sativa* L.). *Plant and Soil* 243, 57-66.
- Arnon, D.I. 1949. Copper enzymes in isolated chloroplast. Polyphenoloxidase in *Beta vulgaris*. *Plant Physiology* 24, 1-15.
- Esteban, E.; Carpena, R.O.; Meharg, A.A. Tolerancia al arseniato de plantas de altramuz. Comunicaciones IX Simposio Ibérico sobre Nutrición Mineral de las Plantas. En: Abadía, J.; Abadía, A.; Álvarez, A.; Morales, F. Eds. Zaragoza, 2002.
- García, C.; Roldán, A.; Hernández, T. 2005. Ability of different plant species to promote microbiological processes in semiarid soil. *Geoderma* 124, 193-202.
- Hartley-Whitaker, J.; Ainsworth, G.; Meharg, A.A. 2001. Copper- and arsenate-induced oxidative stress in *Holcus lanatus* L. clones with differential sensitivity. *Plant, Cell and Environment* 24, 713-722.
- Heath, R.L.; Packer, L. 1968. Photoperoxidation in isolated chloroplasts. I. Kinetics and stoichiometry of fatty acids acid peroxidation. *Achieves of Biochemistry and Biophysics* 125, 189-198.
- Jocelyn, P.C. 1987. Biochemistry of the -SH group. Academic press. London, UK.
- Lozano-Rodríguez, E.; Luguera, M.; Lucena, J.J.; Carpena-Ruiz, R.O. 1995. Evaluation of two different acid digestion methods in closed systems of trace elements determination in plants. *Química Analítica* 14, 27-30.
- Mascher, R.; Lippmann, B.; Holzinger, S.; Bergmann, H. 2002. Arsenate toxicity: effects on oxidative stress response molecules and enzymes in red clover plants. *Plant Science* 163, 961-969.
- Salt, D.E.; Blaylock, M.; Kumar, N.P.B.A.; Dushenkov, V.; Ensley, B.D.; Chet, I.; Raskin, I. Phytoremediation: a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants. *Biotechnology* 13, 468-474.
- Vázquez, S.; Carpena-Ruiz, R.O. Use of perlite in cadmium plant studies: an approach to polluted soil conditions. *Journal of Environmental Monitoring* 7, 1355-1358.

RESPOSTA DE UMA PLANTA DE SAPAL (*JUNCUS MARITIMUS*) A CONTAMINAÇÃO POR COBRE

Ana P. Mucha¹, C. Marisa R. Almeida¹, M. Teresa S. D. Vasconcelos^{1,2*}

¹CIIMAR, Rua dos Bragas, 289, 4050-123 Porto, Portugal

²Departamento de Química, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre, 687, 4169-007, Porto, Portugal

* Tel.: +351 226082870, Fax: +351 226082959, E-mail: mtvascon@fc.up.pt

Response of a salt marsh plant (juncus maritimus) to copper contamination

Abstract

Wetlands are often considered sinks for contaminants, including metals. The capability of salt marsh plants to accumulate metals is, in principle, advantageous, and may have application in phytoremediation processes. This work aims to evaluate (1) the capability of the sea rush *Juncus maritimus* to accumulate copper in situ and (2) the response in vitro of this plant to different levels of copper contamination, in terms of copper accumulation and release of copper-complexing ligands.

J. maritimus was collected in February 2004 in the lower mesotidal Douro River estuary (NW Portugal), at two sites of a small area of salt marsh: one with sandy sediment and another one with muddy sediment. The contents of copper were determined (by atomic absorption spectrophotometry) in sediments, rhizosediments (those among plant roots and rhizomes) and plants collected at both sites. For aim (2) plants were only collected at the site with muddy sediment. After washing, for removal of adherent particles, and sterilization, their roots were immersed in solutions (3 ‰ salinity and pH 7.5) with copper in the range 0 to 1600 nM, for 2 hours. In the obtained solutions, the concentrations of total copper and copper-complexing ligands were determined by cathodic stripping voltammetry.

In situ studies bioaccumulation of copper was observed only in plants collected at the site with sandy sediment. At this site the plant accumulated significant amounts of copper: $[M]_{\text{plant}}/[M]_{\text{sediment}} \approx 10$. Differences in copper bioaccumulation between the two sites were probably more related with the higher availability of the metal at sandy site (information obtained through sequential extraction of sediments) than with total copper concentration at the rhizosediments. Sandy rhizosediment displayed twice as much copper than muddy sediment whereas plant roots from the sandy site had ten times more copper than those collected at muddy site.

In vitro studies significant and accentuated copper accumulation (adsorption and/or absorption) by *J. maritimus* was observed when the metal was added, in the free form ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), to the solution where the roots were immersed. For the maximum concentration (1600 nM), *J. maritimus* accumulated 72% of the added copper. The observed results corroborate the capability of *J. maritimus* for copper accumulation observed in situ. On the other hand, *J. maritimus* roots were able to release into the solution significant amounts of strong organic ligands ($60 \text{ nmol g}^{-1}_{\text{root}}$). Nevertheless, the number of ligands released was independent of the copper concentration present in the solution, which indicates that the ligands were neither exuded in response to copper contamination nor prevented copper accumulation.

Thus, this work confirmed the potential of *J. maritimus* for phytoremediation of sediments contaminated with copper, namely for phyto-stabilization of the metal, preventing it from becoming available to other organisms. **Key words:** copper-complexing ligands, copper, root exudates, *Juncus maritimus*, estuarine sediments.

Introdução

Os sapais estuarinos actuam muitas vezes como depósitos de contaminantes, incluindo metais.

A capacidade que algumas plantas de sapal apresentam de acumular metais aponta para as potencialidades do seu uso em processos de fitorremediação em ambientes estuarinos. Em geral recorre-se à fitoestabilização, processo no qual as plantas imobilizam e armazenam metais nas suas partes subterrâneas, uma vez que a remoção das plantas acarretaria a destruição do sapal (Weis and Weis, 2004).

No entanto, antes de se levar a cabo qualquer acção para a recuperação de locais contaminados é necessário dispor de um conhecimento aprofundado das interacções entre os metais e as plantas no ecossistema em questão. A biogeoquímica do ambiente estuarino é genericamente pouco conhecida. Além disso, como a biodisponibilidade do metal depende da sua especiação no sedimento, é esperado que as características deste influenciem a aquisição do metal pela planta. Por outro lado, existe evidência

experimental (*e.g.* Madureira *et al.*, 1997; Almeida *et al.*, 2004) de que as plantas podem alterar a composição química do rizosedimento (sedimento que envolve as raízes), inclusivamente através da exudação de compostos orgânicos complexantes de metais (Jones, 1998; Mucha *et al.*, 2005), que podem alterar a disponibilidade dos metais no sedimento.

Nesta comunicação apresentam-se resultados de um estudo que teve como objectivos (1) avaliar, *in situ*, a capacidade da planta de sapal *Juncus maritimus* para acumular cobre; e (2) avaliar, *in vitro*, a resposta da planta ao aumento da concentração de cobre no meio, em termos quer de acumulação de cobre quer de libertação de ligandos complexantes deste metal.

O *J. maritimus* encontra-se disseminado em sapais da costa Atlântica da Europa. Esta planta cresce em diversas áreas do Estuário do Rio Douro (NW, Portugal), onde este estudo foi realizado. Diversos locais do Estuário do Rio Douro encontram-se contaminados com diversos metais, incluindo com cobre (Mucha *et al.*, 2004). Assim é de todo o interesse avaliar as potencialidades do *J. maritimus* para processos de fitorremediação neste Estuário.

Experimental

J. maritimus foi colhida em Fevereiro de 2004 numa pequena área de sapal do Estuário do Rio Douro (NW, Portugal) em dois locais: um com sedimento arenoso e outro com sedimento vasoso (distância entre locais de *ca.* 200 m), no qual o teor em matéria orgânica era dez vezes superior do sedimento arenoso.

Em ambos os locais foram colhidos: rizosedimento, sedimento (onde não existem plantas) e plantas.

Para o objectivo (1) as plantas foram divididas em raízes, rizomas, folhas e caules. Além disso, as amostras foram todas secas e posteriormente digeridas com ácido nítrico concentrado a alta pressão num sistema assistido por microondas (MLS-1200 Mega, Millestone). Em todas estas amostras (três réplicas de cada) os níveis de cobre foram determinados por espectrofotometria de absorção atómica com atomização por chama (PU 9200X, Philips).

Para o objectivo (2) as plantas foram colhidas apenas no local com sedimento vasoso. Em testes *in vitro* preliminares realizados com plantas colhidas no local com sedimento arenoso observou-se uma libertação de quantidades apreciáveis de cobre para a solução onde as raízes da planta foram imersas, devido à elevada concentração de cobre presente nas raízes das plantas. Esta elevada libertação de cobre limitaria a interpretação do efeito do cobre adicionado à solução na resposta das plantas, pelo que se optou por estudar apenas plantas do local vasoso, cujas raízes continham (e libertaram) muito menor quantidade de cobre. Após lavagem (para remoção de partículas aderentes) e esterilização das plantas (com o agente esterilizante Micropur[®]), as raízes foram imersas durante 2 horas em soluções (3 ‰ salinidade e pH = 7,5, ajustado com CaCO₃) com diferentes concentrações de cobre (Cu(NO₃)₂): 0, 80, 320, 800 e 1600 nM. A concentração mais elevada de cobre seleccionada foi aproximadamente a concentração de cobre encontrada na água intersticial do sedimento arenoso (1562 ± 90 nM) (Mucha *et al.*, 2006a). A salinidade e pH destas soluções foram escolhidos de acordo com a composição da água intersticial presente no sedimento. As soluções obtidas foram imediatamente filtradas por membranas de nitrato de celulose de porosidade 0,45 µm (Millipore). Nas soluções finais determinaram-se as concentrações de cobre e de ligandos complexantes de cobre por voltametria catódica de varrimento.

Todas as experiências foram realizadas em triplicado.

Diferenças estatisticamente significativas entre amostras foram avaliadas através de testes *t-student* para níveis de significância de 5 %.

Resultados e Discussão

Os níveis de cobre observados no estudos *in situ* estão apresentados na Tabela 1. O nível de cobre no rizosedimento arenoso foi aproximadamente o dobro do observado no vasoso, mas em contraste, o nível de cobre no sedimento arenoso foi inferior ao do vasoso. Os sedimentos vasosos têm uma maior fracção de partículas de menor dimensão e, portanto, uma área superficial maior para a adsorção de metais. Assim, a concentração do metal aumenta, normalmente, com a diminuição da granulometria (Chapman and Wang, 2001). Por isso, seria de esperar níveis de cobre mais elevados no local vasoso do que no arenoso. O facto do nível de cobre ser superior no rizosedimento arenoso do que

no vasoso deve-se provavelmente a duas razões: (1) o local arenoso estava mais contaminado que o vasoso e (2) as raízes das plantas permitiram a retenção de pequenas partículas no rizosedimento arenoso.

Em ambos os locais, as estruturas subterrâneas (raízes e rizomas) foram os tecidos de *J. maritimus* que apresentaram os níveis mais elevados de cobre, os quais foram significativamente mais elevados (ca. dez vezes) nos tecidos das plantas colhidas no local com sedimento arenoso (Tabela 1) o que está de acordo com a diferença de concentração de cobre observada entre os dois rizosedimentos.

Nos estudos *in situ* observou-se bioacumulação de cobre apenas nas plantas colhidas no local com sedimento arenoso (Fig. 1). Neste local, *J. maritimus* foi capaz de acumular quantidades significativas de cobre nos seus diferentes tecidos, designadamente, raízes, rizomas e folhas: $[Cu]_{\text{planta}}/[Cu]_{\text{sedimento}} \approx 10$ (Fig. 1).

A diferença de bioacumulação de cobre observadas entre os dois locais resultará provavelmente não só da concentração total de cobre no rizosedimento mas também da forma como o cobre se encontrava ligada ao rizosedimento. Conforme se referiu, a concentração de cobre no rizosedimento arenoso foi o dobro da presente no vasoso, ao passo que as raízes de *J. maritimus* colhido no local com sedimento arenoso acumularam dez vezes mais cobre que as colhidas no vasoso. Ora, observou-se, através do fraccionamento do metal nos diferentes sedimentos (usando extração sequencial), que o cobre se encontrava mais fracamente ligado ao sedimento arenoso, ou seja mais disponível, do que no sedimento vasoso. Por outro lado, no rizosedimento vasoso, que continha um teor em matéria orgânica superior ao do arenoso, o cobre poderá estar ligado a compostos orgânicos que normalmente reduzem a disponibilidade do metal (Chapman and Wang, 2001).

Nos estudos *in vitro*, observou-se uma acumulação (adsorção e/ou absorção) significativa e acentuada de cobre na planta quando este metal foi adicionado, na forma livre, à solução onde foram imersas as raízes (Tabela 2). A quantidade de cobre acumulada aumentou com a concentração de metal na solução. Para a concentração mais elevada (1600 nM) o *J. maritimus* acumulou 72% do cobre adicionado. Estes resultados corroboraram a capacidade de *J. maritimus* para acumular cobre observada *in situ*.

Por outro lado, a planta libertou para a solução quantidades significativas de ligandos complexantes de cobre ($60 \text{ nmol g}^{-1}_{\text{root}}$) (Tabela 2). Porém, a concentração de ligandos libertados pela planta foi independente da concentração de cobre presente no meio, indicado que os ligandos não foram libertados como resposta à contaminação por cobre nem tornaram o metal indisponível para a planta. Provavelmente estes ligandos serão fitosideroforos, compostos que são normalmente exudados em resposta a uma deficiência de alguns micronutrientes específicos, designadamente, ferro ou zinco (e.g. Zang *et al.*, 1991), como era o caso no presente estudo, e nunca como mecanismos de resposta à toxicidade de metais. Em plantas de solo (e.g. Chaignon *et al.* 2002) foi já observado que os fitosideroforos podem promover a captação de metais, incluindo do cobre, o que é compatível com a acumulação elevada deste metal observada neste trabalho.

Tabela 1. Concentrações^a de cobre ($\mu\text{g por g de massa seca}$) observadas nas diferentes amostras.^b

	Rizosedimento	Sedimento	<i>Juncus maritimus</i>			
			Caules	Folhas	Rizomas	Raízes
Arenoso	87 (8)	20 (2)	6,4 (0,1)	59 (50)	266 (92)	223 (30)
Vasoso	48 (16)	37 (3)	6 (1)	4,1 (0,8)	17 (6)	19,0 (0,4)

a: Média e desvio padrão (em parênteses, n = 3).

b: Adaptado de Almeida *et al.* (2006).

Figura 1. Factor de enriquecimento ($[Cu]_{planta}/[Cu]_{sedimento}$) de cobre nos diferentes tecidos de *J. maritimus* colhido num local com sedimento arenoso e noutro com sedimento vasoso. Os desvios padrão foram calculados atendendo à propagação dos erros. A linha a tracejado corresponde a $[Cu]_{planta}/[Cu]_{sedimento} = 1$ (adaptado de Almeida *et al.*, 2006).

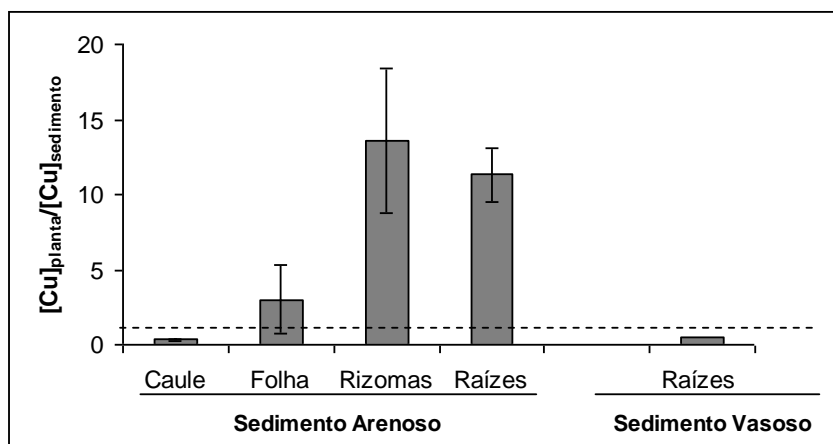


Tabela 2. Concentrações^a de cobre e de ligandos complexantes de cobre (L) (normalizados para a massa seca de raiz) nas soluções (salinidade 3‰ e pH = 7,5) com diferentes concentrações de cobre adicionado onde estiveram imersas, durante 2 horas, as raízes de *J. maritimus*.^b

[Cu] adicionado (nM)	[Cu] _{solução final} (nM)	[L] _{libertado} (nmol g ⁻¹ root)
0	50 (11)	57 (19)
80	101 (49)	59 (17)
320	152 (42)	77 (4)
800	327 (73)	67 (19)
1600	443 (145)	86 (39)

a: Média e desvio padrão (em parênteses, n = 3).

b: Adaptado de Mucha *et al.* (2006b).

Conclusões

Este trabalho mostrou que o *J. maritimus* pode acumular cobre tendo, por isso, potencialidades para fitorremediação de sedimentos contaminados com este metal, em particular para fitoestabilização, para impedir que o cobre se torne disponível para outros organismos presentes no sedimento.

Referências

- Almeida, C. M., Mucha, A. P., Vasconcelos, M. T. 2004. Influence of the sea rush *Juncus maritimus* on metal concentration and speciation in estuarine sediment colonized by the plant. *Environmental Science and Technology* 38, 3112-3118.
- Almeida, C. M., Mucha, A. P., Vasconcelos, M. T. 2006. Variability of metal contents in the sea rush *Juncus maritimus*—estuarine sediment system through one year of plant's life. *Marine Environmental Research*, doi:10.1016/j.marenvres. 2005.12.002.
- Chaignon, V., Di Malta, D., Hinsinger, P. 2002. Fe-deficiency increases Cu acquisition by wheat cropped in a Cu-contaminated vineyard soil. *New Phytologist* 154, 121– 130.
- Chapman, P. M., Wang, F. 2001. Assessing sediment contamination in estuaries. *Environmental Toxicology & Chemistry* 20, 3-22.
- Jones, D. L. 1998. Organic acids in the rhizosphere; a critical review. *Plant & Soil* 205, 25-44.

- Madureira, M. J., Vale, C., Gonçalves, M. L. 1997. Effect of plants on sulphur geochemistry in the Tagus salt-marshes sediments. *Marine Chemistry* 58, 27-37.
- Mucha, A. P., Vasconcelos, M. T., Bordalo, A. A. 2004. Vertical distribution of the macrobenthic community and its relationships to trace metals and natural sediment characteristics in the lower Douro estuary, Portugal. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 59, 663-673.
- Mucha, A. P., Almeida, C. M., Bordalo, A. A., Vasconcelos, M. T. 2005. Exudation of organic acids by a marsh plant and implications on trace metal availability in the rhizosphere of estuarine sediments. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 65, 191-198.
- Mucha, A. P., Almeida, C. M., Vasconcelos, M. T. 2006a. Exudation of strong organic ligands by salt marsh plants (*Juncus maritimus* and *Scirpus maritimus*). Submetido.
- Mucha, A. P., Almeida, C. M., Vasconcelos, M. T. 2006b. Response *in vitro* of two salt marsh plants to copper contamination. Submetido.
- Weis, J., Weis, P. 2004. Metal uptake, transport, and release by wetland plants: implications for phytoremediation and restoration. *Environmental International* 30, 685-700.
- Zang, F., Romheld, V., Marschner, H. 1991 Diurnal rhythm of release of phytosiderophores and uptake rate of zinc in iron-deficient wheat. *Soil Science and Plant Nutrition* 37, 671-678.

EXTRACCIÓN DE NÍQUEL Y CADMIO POR LA PATATA CULTIVADA SOBRE SUELO FERRALSOL RHÓDICO DE LA PROVINCIA HABANA, CUBA

Olegario Muñiz¹, Juan Estévez², Sara Quicute¹, Alfredo Montero², Teresa Fraser¹ y E. Vega¹.

¹Instituto de Suelos, Ministerio de Agricultura. La Habana. Email: larenee@ceniai.inf.cu.

²Centro de Aplicaciones y Desarrollo Nuclear. La Habana. Email: albac@ceaden.edu.cu.

Nickel and Cadmium uptake by potato cultivated on a Rhodic Ferralsol of Havana Province, Cuba

Abstract

The Ni and Cd total and available contents on Rhodic Ferralsol and same metals uptake by different organs of potato grown in that soil were determined. Results indicate high Ni and Cd total soil contents but low available contents and that potato tubers have significant percentages of the total plant-metal uptakes. Monitoring heavy metal contents of this soil is finally recommended.

Key Words: heavy metals, soil, potato.

Introducción

La determinación de los contenidos de metales pesados (MP) en el suelo y en los cultivos que en ellos crecen es práctica (y hasta requisito) común actualmente, ya que existen límites permisibles establecidos internacionalmente para los mismos (Adriano, 1986; y Rodella y Alcarde, 2001). En Cuba, Muñiz *et al.* (2000), desarrollaron una metodología que permite evaluar la posible contaminación por MP de algunos de los principales tipos de suelos cubanos la que, al ser aplicada en una encuesta realizada en áreas de agricultura intensiva del país, reflejó elevados, si bien no tóxicos, contenidos de algunos de estos MP en la provincia Habana. De tal forma que en el presente trabajo se evaluó la extracción de Níquel (Ni) y Cadmio (Cd) por la patata cultivada sobre un suelo Ferralsol rhódico de la provincia Habana, Cuba.

Materiales y Métodos

El trabajo se desarrolló con el cultivo de la patata (*Solanum tuberosum* L.) cultivada durante la campaña 2001-2002 en las fincas Kuban 2 (sembrada con la Variedad Chieftain) y Bayama (sembrada con la Red Pontiac), ubicadas ambas en la Empresa de Cultivos Varios 19 de Abril, Quivicán, provincia Habana, Cuba. En cada caso, el cultivo se desarrolló de acuerdo con el Instructivo Técnico existente para el cultivo y con el empleo de máquinas de riego eléctricas de pivote central. El suelo, Ferralsol Rhódico, se caracterizó mediante muestras compuestas en tres de los cuadrantes a la profundidad de 0-20, 20-40, 40-60 y 60-80 cm. Se tomaron además 3 plantas completas (en cada cuadrante) a los 56 y 69 días de germinada la semilla (ddg) que fueron divididas en Hojas, Tallos, Raíz y Tubérculo. En la cosecha también se tomaron 3 plantas en igual número de cuadrantes, pero en este caso solamente se evaluaron los tubérculos.

A las muestras de suelo se les determinaron los contenidos de Ni y Cd total y asimilables, extraídos con solución DTPA según Lindsay y Norvell (1978), de acuerdo con la metodología propuesta para los suelos cubanos por Muñiz *et al.* (2000); mientras que a las de plantas, los contenidos de esos mismos MP previa incineración y extracción con HCl M. Se evaluó por cálculo, además, la extracción de los correspondientes MP por órganos de la planta y total. La determinación de los elementos metálicos se realizó en todos los casos por espectrofotometría de absorción atómica. Como criterio de toxicidad potencial se empleó, en el caso de las muestras de suelo, los de Muñiz *et al.* (2000).

Resultados y Discusión

Los suelos estudiados resultan los característicos de las áreas dedicadas al cultivo intensivo de hortalizas, granos, tubérculos y raíces durante decenas de años en la provincia Habana: suelos Ferralsol

rhódico con valores de pH en H₂O: entre 7.7 y 7.8, a pesar de que originalmente son ligeramente ácidos; contenidos de materia orgánica entre 2.10 y 2.40 % (método Walkley y Black), bajos para este tipo de suelo y altos en fósforo y potasio asimilables: 30 - 36 mg.100 g⁻¹ de P₂O₅, y 30 - 34 mg.100 g⁻¹ de K₂O (extraídos con H₂SO₄ 0.5 N).

Los contenidos de MP en el suelo (Cuadro 1) indican altos contenidos totales de Ni y Cd, aunque no de las formas asimilables, lo que ya había sido reportado anteriormente por Muñiz *et al.* (1988 y 2000). En cada caso se presentan los valores medios, puesto que, aunque no se muestra en el trabajo, la dispersión entre valores individuales (cuadrantes) fue pequeña. Así, en el caso del Ni, Muñiz *et al.* (1988) señalaron que este tipo de suelo a pesar de su general elevado tenor total de Ni (de origen litogénico), se caracteriza por poseer minerales del tipo 1:1 e hidróxidos de hierro y aluminio con una alta capacidad de fijación del Ni, de tal forma que la mayor parte del mismo se encuentra en formas no disponibles a las plantas, por lo que estos tenores son considerados como normales para este tipo de suelo de acuerdo a la metodología de evaluación desarrollada para los mismos por Muñiz *et al.* (2000). Por otra parte, los altos tenores de Cd total en este suelo de la provincia Habana pueden estar relacionados con las elevadas dosis de fertilizantes fosfóricos que durante años han recibido y aún se aplican en muchos de ellos. En este sentido, cabe señalar que actualmente en el cultivo se aplica la dosis de 194 kg ha⁻¹ de P₂O₅, del cual el cultivo solamente utiliza (exporta) menos del 20 %. Sharpley y Menzel (1989) y Alloway (1995) señalaron a los tenores de Cd de las rocas fosfóricas que se emplean en la producción de los fertilizantes químicos como la causa más frecuente de contaminación por Cd de los suelos agrícolas. No obstante, el Cuadro 1 muestra que estos suelos también mantienen la mayor parte de este elemento en formas no asimilables a las plantas. En este sentido, Mann y Ritchie (1995) señalaron a los hidróxidos de Fe, Mn y Al, que componen estos suelos como importantes contribuyentes a la retención del Cd en formas no disponible a las plantas.

Con relación a la distribución de estos MP en el perfil de suelo, el mismo Cuadro 1 muestra que mientras el Ni total varía poco en el perfil del suelo, el de Cd disminuye con la profundidad, lo que consideramos apoya el criterio acerca del origen litogénico del Ni y antropogénico del Cd. Sin embargo, las formas asimilables de ambos MP disminuyen, como es usual, con la profundidad en el perfil del suelo.

Por otra parte, el Cuadro 2 muestra los resultados obtenidos en los dos casos estudiados donde se evaluó la extracción de MP por órganos de la planta expresados en mg por planta (mg pl⁻¹) en dos momentos del ciclo del cultivo: a los 56 y 69 ddg. Al igual que en el caso de las muestras de suelo y por igual motivo, solamente son presentados los valores medios. De forma general, la dinámica de extracción de los MP en estudio por ambas variedades tuvo un comportamiento similar. A los 56 ddg un apreciable porcentaje de estos se encuentra en las hojas. En este sentido cabe recordar el papel de las hojas, aun en ese estadio, de laboratorio de la planta al que fluyen los nutrientes y con ellos otros elementos como es el caso de estos MP. A los 69 ddg hay un marcado auge del crecimiento (llenado) de los tubérculos, por lo que entonces fluyen los elementos hacia ellos, disminuyendo la fracción extraída por las hojas y aumentando la del tubérculo. Se considera que en este momento la planta extrajo la mayor parte de los nutrientes del suelo. Llama finalmente la atención que en ambas variedades a los 69 ddg, solamente entre el 6 y 12 % de los correspondientes MP en estudio, restan en el área radicular, de tal forma que la mayor parte fue traslocado a los diferentes órganos aéreos y una parte significativa de los mismos al tubérculo.

Finalmente, el Cuadro 3 muestra la extracción de los MP en estudio por el tubérculo en la cosecha (alrededor de los 90 días), expresada tanto en mg.pl⁻¹ como en g ha⁻¹ a partir de los rendimientos obtenidos; por cierto, elevados para este cultivo considerando que en Cuba se desarrolla a nivel del mar. De los valores obtenidos, resultan preocupantes los de Cd. La NFA (1993) citado por McLaughlin *et al.* (1995), plantea para Australia como concentración máxima permitida en los tubérculos de patata frescos, la de 0.05 mg kg⁻¹ y en nuestro caso se alcanza el valor de 0.033 mg kg⁻¹,

cercano al límite anterior. No obstante, la Comunidad Económica Europea tiene actualmente como concentración máxima permisible el de 0.1 mg kg⁻¹ de Cd, Comisión Regulation (EC) No. 466 (2001). Además, hay que considerar que el consumo per cápita anual de la patata en Cuba es muy inferior al de los países que utilizan estos criterios.

Alloway (1995) relaciona diferentes formas o métodos tanto químicos como físicos y biológicos, de reducir o eliminar el peligro para las plantas, animales y el hombre, proveniente de la contaminación de los suelos por Cd y otros MP, todos costosos y que requieren largos períodos de

tiempo. En el caso específico del Cd, resulta prudente considerar que estos suelos de la provincia Habana presentan valores de pH altos para los mismos, debido al incorrecto empleo durante años de las prácticas de laboreo y riego. De tal forma que se plantea actualmente la necesidad de recuperar sus valores originales (ligeramente ácidos), lo que puede redundar en un no deseado incremento de las formas biodisponibles del Cd, ya que con la disminución del pH, este elemento es desorbido del complejo del suelo, Sharpley y Menzel (1989) y Xiong (1995).

Cuadro 1. Contenidos medios de Ni y Cd total y asimilable (DTPA) expresados en mg kg⁻¹ en el suelo Ferralsol rhódico de dos fincas de la Empresa 19 de Abril cultivado con patata.

Finca	Prof. (cm)	Ni		Cd	
		Total	DTPA	Total	DTPA
Kuban 2	0-20	285	0.35	3.70	0.48
	20-40	289	0.30	3.31	0.40
	40-60	280	0.25	2.60	0.15
	60-80	292	0.25	1.90	<0.05
Bayama	0-20	261	0.48	2.96	0.20
	20-40	280	0.40	2.15	0.27
	40-60	265	0.30	1.78	0.09
	60-80	270	0.30	1.35	<0.05

Cuadro 2. Extracción media de Ni y Cd (mg.pl⁻¹) en dos estadios del ciclo de la patata cultivada sobre suelo Ferralsol Rhódico de la Empresa 19 de Abril, Quivicán, La Habana.

Finca; Variedad	Órgano	A los 56 ddg				A los 69 ddg			
		Ni		Cd		Ni		Cd	
		mg.pl ⁻¹	%	mg.pl ⁻¹	%	mg.pl ⁻¹	%	mg.pl ⁻¹	%
Kuban 2; Chieftain	Hojas	1.11	58	0.07	58	0.61	31	0.04	33
	Tallos	0.43	23	0.03	25	0.43	22	0.04	33
	Raíz	0.14	7	0.01	8	0.13	7	0.01	8
	Tubérculo	0.22	12	0.01	8	0.78	40	0.03	25
	Total	1.92		0.12		1.96		0.12	
Bayama; Red Pontiac	Hojas	0.76	54	0.08	62	0.48	33	0.04	33
	Tallos	0.23	17	0.03	23	0.34	23	0.04	33
	Raíz	0.14	10	0.01	8	0.18	12	0.01	8
	Tubérculo	0.26	19	0.01	8	0.48	32	0.03	25
	Total	1.40		0.13		1.47		0.12	

ddg: días después de germinada

Cuadro 3. Extracción de Ni y Cd (mg.pl⁻¹ y g.ha⁻¹) por la patata (tubérculo) en la cosecha. Suelo Ferralsol Rhódico de la Empresa 19 de Abril, Quivicán, La Habana.

Finca; Variedad	Rendimiento (t.ha ⁻¹)	Ni		Cd	
		mg.pl ⁻¹	g.ha ⁻¹	mg.pl ⁻¹	g.ha ⁻¹
Kuban 2; Chieftain	29.2	0.780	34.63	0.022	0.98
Bayama; Red Pontiac	32.4	0.480	21.31	0.024	1.07

Conclusiones

Los suelos considerados poseen altos contenidos totales de Ni y Cd, aunque no de sus formas asimilables. La patata cultivada sobre suelo Ferralsol rhódico de la provincia Habana extrae cantidades de Ni y Cd que no constituyen un peligro inmediato para la salud humana. No obstante, los tenores indican la necesidad de profundizar en su estudio y mantener el monitoreo de estos y otros MP en estas áreas que sustentan la producción de alimentos dirigida a la tercera parte de la población del país.

Bibliografía

- Adriano, D.C. Introduction. En: Trace elements in the terrestrial environment. Ed. Springer Verlag, New York, p. 1-45, 1986.
- Alloway, B.J. Heavy metals in soils. 2nd Ed. Blackie Acad. Professional. U.K., 368 pp., 1995.
- Comission Regulation (EC) No. 466/2001. Official Journal of the European Communities. 16. 3. 2001.
- McLaughlin, M.J., N.A. Maier, K. Freeman, K.G. Tiller, C.M.J. Williams y M.K. Smart. Effect of potassic and phosphatic fertilizer type, fertilizer Cd concentration and Zn rate on Cd uptake by potatoes. Fertilizer Research. 40: 63-70, 1995.
- Lindsay, W.L. and W.A. Norwell. Development of a DTPA soil zinc, iron, manganese, and copper. J. A. Sci. Soil. 42: 421-428, 1978.
- Mann, S.S. y G.S.P. Ritchie. Forms of cadmium in sandy soils after amendment with soils of higher fixing capacity. Environmental Pollution. 87: 23-29, 1995.
- Muñiz, O., N. Arozarena y M. Grün. Contenido de Cd, Pb, Cu, Zn, Ni y Cr en los principales suelos cubanos. Resúmenes del 1er Congreso de la Sociedad Cubana de la Ciencia del Suelo, La Habana, p. 224, 1988.
- Muñiz, O.; J. Molina; J. Estevez; S. Quicute; E. Vega; A. Montero; I. Pupo y R. Padilla. Contaminación por metales pesados en algunos de los agroecosistemas cubanos. Informe Final del Proyecto 042 perteneciente al PNCT 002. Archivo del Instituto de Suelos, 44 pp., 2000.
- Rodella, A.A. e J.C. Alcarde. Legislação sobre Micronutrientes e Metais Pesados. En: M. E. Ferreira et al. (edt.) Micronutrientes e Elementos Tóxicos na Agricultura. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS. pp. 555-576, 2001.
- Sharpley, A.N. y R.G. Menzel. The impact of soil and fertilizer phosphorus on the environment. Advances in Agronomy. 41: 297-320, 1989
- Xiong, L.M. Influence of phosphate on Cd adsorption of soils. Fertilizer Research. 40: 31-40, 1995.

DISTRIBUCIÓN Y MOVILIDAD DEL ANTIMONIO EN SUELOS Y PLANTAS DE ÁREAS MINERAS CONTAMINADAS DE EXTREMADURA (ESPAÑA)

Murciego, A.¹; Rodríguez, M.A.²; Pinilla, E.³; Cabezas, J.⁴; Buyolo, T.⁴; García, A.⁵

¹ Área de Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Salamanca.

² Área de Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Extremadura. Badajoz

³ Departamento de Química Analítica y Electroquímica. Universidad de Extremadura. Badajoz

⁴ Área de Ecología. Universidad de Extremadura. Badajoz

⁵ IRNASa-CSIC. Departamento de Geoquímica Ambiental. Salamanca.

Antimony distribution and mobility in topsoil and plants from polluted Sb-mining areas in Extremadura (Spain)

Abstract

A study about topsoil antimony distribution and mobility from the soil to the biomass has been afforded in three abandoned Sb mining areas located at Extremadura, Spain. Total antimony levels were measured in soils and autochthonous plant species (*Cytisus striatus*, *Cistus ladanifer* and *Dittrichia viscosa*) growing in the heavily altered environment around the sites. Plant ability to accumulate antimony was estimated by use of plant accumulation coefficients (PAC). Total and mobile antimony levels in soils, and PAC values in plants are discussed. Seasonal (spring vs autumn) effects on the antimony content in the plant species *Cytisus striatus* presented antimony excluder characteristics, whereas *Dittrichia viscosa* specimens showed a significant antimony bioaccumulation.

Key words: Antimony; phytoremediation; *Cytisus striatus*; *Cistus ladanifer*; *Dittrichia viscosa*.

Palabras clave: Antimonio, Fitoremediación, *Cytisus striatus*; *Cistus ladanifer*; *Dittrichia viscosa*.

Introducción

El antimonio es un elemento traza tóxico para los animales y los humanos así como un contaminante prioritario que comparte algunas propiedades toxicológicas y químicas con el arsénico. Es un elemento raro, cuya abundancia en la corteza terrestre es muy baja (0,2-0,3 mg Sb kg⁻¹, Fowler and Goering 1991). Los minerales de antimonio más importantes son estibina (Sb₂S₃), kermesita (2 Sb₂S₃·Sb₂O₃), valentinita (Sb₂O₃) y cervantita (Sb₂O₄).

La concentración de antimonio en suelos contaminados varía entre 0,3 y 8,4 mg Sb kg⁻¹ (Crommentujin et al. 1997), siendo varias veces mayor en los contaminados por actividades mineras y en los enriquecidos geoquímicamente (Hammel et al. 2000).

Se sabe muy poco sobre el comportamiento del antimonio en suelos. Lo más probable es que la fracción soluble esté presente como especies de Sb (+5), y que bajo condiciones básicas y oxidantes, podría ser adsorbido por los constituyentes del suelo que ligan fosfatos y arseniatos (Adriano 2001). Jones et al. (1990) describieron una fuerte absorción del Sb (+5) por hematites por debajo de pH 7, y una rápida desorción a pH más elevados. Mc Bride (1994) puso de manifiesto la adsorción de antimonio soluble por arcillas y oxihidróxidos de Fe o Mn. Estos procesos afectan en gran medida a la movilidad y disponibilidad del antimonio. En los procesos supergénicos, el antimonio se considera relativamente inmóvil bajo condiciones oxidantes (Filella et al. 2002, Flynn et al. 2003). Sin embargo, estudios recientes (Ashley et al., 2003) señalan la movilidad moderada de este elemento.

Lo cierto, es que las plantas pueden absorber formas solubles de antimonio (Baroni et al. 2000). El contenido de antimonio normal en plantas vasculares terrestres oscila entre 0,2 y 50 µg/kg (Coughtrey et al. 1983). Market (1996) informó de un contenido medio de antimonio de 0,1 mg Sb kg⁻¹ (peso seco). Sin embargo, hay una gran variabilidad (Kist et al. 1986) entre las plantas que crecen en áreas mineras (contienen hasta 50 mg Sb kg⁻¹) y las que lo hacen alrededor de fundiciones (por encima de 900 mg Sb kg⁻¹) (Hammel et al. 2000). Se han llegado a detectar valores excepcionalmente elevados (hasta 1367 mgSb kg⁻¹) en *Achillea ageratum*, *Plantago lanceolata* y *Silene vulgaris* (Baroni et al. 2000).

Para realizar este estudio sobre la contaminación y movilidad del antimonio en suelos y plantas, se seleccionaron 3 minas relacionadas con el beneficio del antimonio que fueron, en su día, muy relevantes en las actividades mineras en Extremadura (España). Con este trabajo se pretende estimar la

migración de este elemento a través de la interfase suelo-planta, mediante el coeficiente de acumulación de la planta (PAC). Uno de los objetivos planteados en el trabajo es la aplicación potencial de las especies vegetales autóctonas para la biomonitorización y/o fitoremediación.

Materiales y métodos

Se seleccionaron 3 áreas mineras; dos de ellas en la provincia de Badajoz, la mina San Antonio (Alburquerque) y la mina Pilar (Herrera del Duque) y la tercera en la provincia de Cáceres, la mina Mari Rosa (Valencia de Alcántara), considerada como la mina más importante de antimonio de España. La campaña de muestreo de suelos se llevó a cabo en la primavera de 1999, tomándose muestras de suelo (0-15 cm) al azar en las escombreras de las minas Pilar y Mari Rosa. En la mina S. Antonio se definieron dos zonas de muestreo: escombreras y lodos. Asimismo, se tomaron muestras en áreas de referencia para cada mina. Todas ellas se secaron a temperatura ambiente, se tamizaron (<2 mm), molieron (<70 μm) y se recogieron en bolsas de PET hasta su análisis.

En cada una de las áreas seleccionadas se observaron diferentes especies autóctonas dominantes: *Cytisus striatus* (mina Mari Rosa), *Cistus ladanifer* (mina Pilar) y *Cistus ladanifer* y *Dittrichia viscosa* (mina San Antonio).

En cuanto al muestreo de hojas, se realizaron dos campañas; una en primavera y otra en otoño del mismo año y en el mismo lugar que los suelos. En ésta última solamente se muestrearon hojas de *Cistus ladanifer* en las minas Pilar y S. Antonio para investigar posibles diferencias estacionales. Una vez en el laboratorio, las muestras se lavaron con agua destilada, se secaron a 40°C a peso constante, se molieron y se almacenaron en bolsas PET para su posterior análisis.

El análisis de contenidos totales en suelos y plantas se llevó a cabo en *Activation Laboratories Ltd.*, Ancaster, Ontario, Canadá, mediante Activación Neutrónica. Todos los datos analíticos se dan con respecto al peso seco. La fracción soluble de antimonio en suelos se evaluó siguiendo el procedimiento DIN 38414-S4 (1984). La concentración de Sb en los extractos se ha determinado mediante espectrometría de absorción atómica por generación de hidruros.

La estimación de la habilidad de las plantas para acumular antimonio se ha realizado a partir de los contenidos de Sb soluble en suelos y el contenido total de Sb en las hojas de las plantas, usando el coeficiente de acumulación de la planta (PAC), que es la razón de la concentración de Sb en la planta (mg/kg) y la concentración de Sb soluble en agua en el suelo (mg/kg).

Resultados y Discusión

Antimonio total en suelos

En la Tabla 1 se indican las propiedades fisicoquímicas de los suelos muestreados: suelos ácidos sobre cuarcitas, granitos y pizarras; de los tipos Leptosol y Cambisol en la mina Mari Rosa, Cambisoles eútricos y Acrisoles Háplicos en mina Pilar, y Cambisoles eútricos y Calcáreos sobre areniscas, conglomerados y calizas en la mina San Antonio.

El contenido total de Sb en los suelos afectados por las actividades mineras y en las correspondientes áreas de referencia se muestra en la Tabla 2. Los niveles de Sb en los suelos de las tres minas son significativamente más altos que los valores de las áreas de referencia respectivas ($p < 0,01$), presentando amplios rangos debidos, probablemente, a la existencia de halos de dispersión geoquímica heterogéneos en cada área minera, consecuencia de la dispersión mecánica de granos de estibina alrededor de las minas y del diferente grado de lixiviación alcanzado por este mineral. Los niveles de Sb encontrados están en el rango de los descritos en otras áreas mineras (Hammel, 2000). Al aplicar la prueba de Student al 95% del nivel de confianza, se han encontrado importantes diferencias entre las tres minas. Los contenidos más elevados corresponden a las escombreras y a los lodos de la mina S. Antonio; los más bajos a los suelos de la mina Pilar ($p < 0,05$ vs. suelos de S. Antonio) y aún más bajos para los suelos de la mina Mari Rosa ($p < 0,05$ vs. suelos mina Pilar). Estos niveles se corresponden con la intensidad de las actividades mineras llevadas a cabo en estas zonas. En la mina S. Antonio no se han encontrado diferencias significativas ($p = 0,41$) entre los contenidos de Sb de las escombreras y los lodos.

Mina	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)	pH	CaCO ₃ (%)	Corg mgC g ⁻¹	CEC cmol _c kg ⁻¹
Mari Rosa	43,8	35,9	14,1	4,3	n.d.	35	6,3
Pilar	65,2	18,0	16,0	6,3	n.d.	6	19,8
S. Antonio	50,3	23,2	20,3	7,2	8,4	12	38,9
n.d.: no detectado							

Mina	Promedio (mgSb kg ⁻¹)	Mínimo (mgSb kg ⁻¹)	Máximo (mgSb kg ⁻¹)
Mari Rosa (n=25)	225,0	14,3	1090,0
Mari Rosa (área de referencia)	2,0	-	-
Pilar (n=25)	874,6	27,3	5180,0
Pilar (área de referencia)	8,7	-	-
S. Antonio (escombreras) (n=25)	2443,8	125,0	15100,0
S. Antonio (lodos) (n=8)	1752,0	522,0	3980,0
S. Antonio (área de referencia)	5,5	-	-

Sb móvil en suelos

La movilidad del Sb se determinó midiendo el antimonio soluble en agua en algunas de las muestras seleccionadas de las tres minas. Los resultados (Tabla 3) ilustran la baja a moderada movilidad del antimonio en estos suelos, que al igual que el As, podría ser adsorbido en los oxihidróxidos del suelo (Lintschinger et al., 1998) o bien encontrarse como óxidos o sulfuros de Sb. La solubilidad de estos minerales es muy baja (Wedepohl, 1978) y se puede determinar en los suelos, principalmente, por sus productos de solubilidad, por el pH y Eh del suelo y por la actividad microbiológica.

La variabilidad de las características generales de los suelos parece no influir sobre la movilización del Sb a las formas solubles en agua pues, aunque los valores más elevados de movilidad de Sb (%) corresponden a los suelos neutros de los lodos de la mina S. Antonio (Tabla 1), no se han encontrado diferencias por la prueba de Students entre la movilidad del Sb en los suelos de las diferentes áreas muestreadas.

Mina	Promedio (mgSb kg ⁻¹)	Mínimo (mgSb kg ⁻¹)	Máximo (mgSb kg ⁻¹)	Promedio (%)	Mínimo (%)	Máximo (%)
Mari Rosa (n=14)	2,3	1,0	6,0	1,9	1,4	2,5
Pilar (n=14)	6,5	2,0	20,0	1,4	0,1	7,3
S. Antonio (escombreras) (n=16)	31,1	3,0	85,0	1,5	0,4	2,8
S. Antonio (lodos) (n=8)	42,9	4,0	129,0	2,1	0,4	3,2

Antimonio en plantas

En la Tabla 4 se presenta la concentración de Sb en las muestras de plantas y en la Tabla 5, los coeficientes de acumulación (PAC) de algunas muestras seleccionadas de las tres áreas mineras.

En las hojas de *Cytisus striatus* (mina Mari Rosa), los contenidos de Sb son muy bajos (Tabla 4); el valor medio (0,06 mg Sb kg⁻¹) es ligeramente superior al del valor de la planta de referencia (0,05 mg Sb kg⁻¹), pero la diferencia no es significativa ($p = 0,17$). Además, el valor medio del PAC (Tabla

5) de *C. striatus* es muy bajo, 0,03 mg Sb kg⁻¹, con un valor máximo de 0,10 mg Sb kg⁻¹. Estos resultados avalan que esta especie podría comportarse como *excluder* de antimonio (Baker, 1981). En las hojas de *C. ladanifer* (mina Pilar), se han encontrado concentraciones de Sb significativamente más altas que en las de las muestras de las áreas de referencia. Existe una clara influencia estacional sobre el contenido total de Sb en las hojas, siendo más elevado en otoño que en primavera (p<0,01). Este hecho podría ser una consecuencia de la mayor producción de biomasa en primavera, causando un efecto de acumulación otoñal en los tejidos de la planta. Los valores del PAC son moderadamente altos (Tabla 5). En las hojas de *C. ladanifer* muestreadas en las escombreras de San Antonio en primavera y otoño las concentraciones de Sb (Tabla 4) son más elevadas que las medidas en las áreas de referencia (p<0,01) y en las muestras de la mina Pilar (p<0,01) tanto en primavera como en otoño. Las muestras tomadas en otoño presentan un mayor contenido en Sb que las tomadas en primavera (p<0,01), al igual que en mina Pilar. Los valores de PAC (Tabla 5) son moderadamente altos, similares a los obtenidos en mina Pilar. No se constató ninguna diferencia significativa entre las dos áreas mineras por el test estadístico. En San Antonio los valores de PAC para *C.s ladanifer* fueron más altos en otoño que en primavera (p < 0,05), al igual que en la mina Pilar.

Las muestras de *Dittrichia viscosa* se tomaron en la campaña de primavera en las escombreras y en los lodos de S. Antonio. Las concentraciones de antimonio (Tabla 4) son mucho más elevadas que las correspondientes a las muestras del área de referencia (p<0,01). Hay que destacar que la concentración de Sb en *Dittrichia viscosa* del área de referencia (22,40 mg Sb kg⁻¹) es mucho mayor que las de *C. striatus* y *C.s ladanifer* en sus áreas de referencia (Tabla 4), y también más elevada que los valores de referencia dados por varios autores (Coughtrey et al. 1983, Market 1996). Los contenidos de Sb en las hojas de *D.a viscosa* son también mucho más altos que los medidos en *C. ladanifer* que crecen en la misma zona. Además, al estar los contenidos de Sb en *D. viscosa* muy por encima de los niveles convencionales de hiperacumulación (Brooks, 1983), tal y como ocurre en otras especies (Baroni et al., 2000), *D. viscosa* podría ser una planta muy útil para la fitoextracción del antimonio de los suelos contaminados. La concentración de Sb en *D. viscosa* tomada en los lodos fue significativamente más alta que la tomada en las escombreras (p<0,01). Tanto en las muestras de escombreras como en las de los lodos los valores de PAC son muy altos (Tabla 5), aún más altos en estos últimos (p < 0,05), indicando una importante bioacumulación de antimonio, destacable en las hojas de *D. viscosa* que crece en los lodos. Los valores de PAC son significativamente más altos que los de *C. ladanifer* de San Antonio y de mina Pilar (p<0,01). Aun así, se necesitan datos adicionales para estimar la eficiencia potencial de *D. viscosa* para la fitoextracción de Sb en suelos contaminados, por ejemplo, la distribución del antimonio en el conjunto de la planta, las características agronómicas o las posibles enmiendas para incrementar la fracción biodisponible de Sb en los suelos contaminados.

Mina	n	Promedio (mgSb kg ⁻¹)	Mínimo (mgSb kg ⁻¹)	Máximo (mgSb kg ⁻¹)
Mari Rosa				
<i>Cytisus striatus</i> (Primavera)	25	0,1	0,0	0,2
Mari Rosa (área de referencia)				
<i>Cytisus striatus</i> (Primavera)	1	0,1	-	-
Pilar				
<i>Cistus ladanifer</i> (Primavera)	25	3,9	0,5	14,0
<i>Cistus ladanifer</i> (Otoño)	25	8,1	1,6	38,0
Pilar (área de referencia)				
<i>Cistus ladanifer</i> (Primavera)	1	0,0	-	-
<i>Cistus ladanifer</i> (Otoño)	1	0,1	-	-
S. Antonio (escombreras)				
<i>Cistus ladanifer</i> (Primavera)	20	20,2	3,1	58,0
<i>Cistus ladanifer</i> (Otoño)	20	36,8	8,8	92,0
<i>Dittrichia viscosa</i> (Primavera)	5	266,6	242,3	293,3
S. Antonio (lodos)				
<i>Cistus ladanifer</i> (Primavera)	3	74,3	58,0	96,0
<i>Cistus ladanifer</i> (Otoño)	3	59,3	30,0	88,0
<i>Dittrichia viscosa</i> (Primavera)	5	1136,0	790,0	1600,0
S. Antonio (área de referencia)				
<i>Cistus ladanifer</i> (Primavera)	1	0,5	-	-
<i>Cistus ladanifer</i> (Otoño)	1	0,2	-	-
<i>Dittrichia viscosa</i> (Primavera)	1	22,4	-	-

Tabla 5. Coeficientes de acumulación (PAC) de las plantas estudiadas						
Mina		n	Promedio	Mínimo	Máximo	
Mari Rosa						
	<i>Cytisus striatus</i> (Primavera)	14	0,03	0,00	0,10	
Pilar						
	<i>Cistus ladanifer</i> (Primavera)	14	1,11	0,11	4,33	
	<i>Cistus ladanifer</i> (Otoño)	14	2,63	0,20	12,67	
S. Antonio (escombreras)						
	<i>Cistus ladanifer</i> (Primavera)	11	1,03	0,04	2,65	
	<i>Cistus ladanifer</i> (Otoño)	11	2,22	0,37	4,33	
	<i>Dittrichia viscosa</i> (Primavera)	5	9,46	3,85	18,33	
S. Antonio (lodos)						
	<i>Cistus ladanifer</i> (Primavera)	3	13,43	12,00	14,50	
	<i>Cistus ladanifer</i> (Otoño)	3	12,58	3,75	22,00	
	<i>Dittrichia viscosa</i> (Primavera)	5	18,79	12,40	25,42	

Bibliografía

- Adriano D.C., 2001. Trace elements in terrestrial environments, 2nd ed. Springer Verlag, Heidelberg.
- Ashley, P.M., Craw, D., Graham, B.P., Chappell, D.A., 2003. Environmental mobility of antimony around mesothermal stibnite deposits, New South Wales, Australia & southern New Zealand. *Journal of Geochemical Exploration* 77, 1-14.
- Baker, A.J.M., 1981. Accumulators and excluders-strategies in the response of plants to heavy metals. *Journal of Plant Nutrition* 3, 643-654.
- Baroni, F., Boscagli, A., Protano, G., Riccobono, F., 2000. Antimony accumulation in *Achillea ageratum*, *Plantago lanceolata* and *Silene vulgaris* growing in an old Sb-mining area. *Environmental Pollution* 109, 347-352.
- Brooks, R.R., 1983. *Biological Methods of Prospecting for Minerals*. Wiley Interscience, New York.
- Coughtrey, P.J., Jackson, D., Thorne, M.C., 1983. *Radionuclide Distribution and Transport in Terrestrial and Aquatic Ecosystems*, 3. A.A. Balkema, Rotterdam
- Crommentuijn, T., Polder, M.D., van de Plasche, E.J., 1997. Maximum permissible concentrations and negligible concentrations of metals, taking background concentrations into account. RIVM Report No. 601 501 001, National Institute of Public Health and the Environment, Bilthoven, Holanda.
- DIN 38414-S4, 1984. Determination of leachability by water (S4), group S: sludge and sediments, German standard methods for the examination of water, wastewater and sludge. Institute für Normung, Berlin.
- Filella, M., Belzile, N., Chen, Y.W., 2002. Antimony in the environment: a review focused on natural waters. I. Occurrence. *Arth Sciences Reviews* 57, 125-176.
- Flynn, H. C.; Meharg, A. A.; Bowyer, P. K.; Paton, G. I., 2003. Antimony bioavailability in mine soils. *Environmental Pollution* 124, 93-100.
- Fowler, B.A., Goering, P.L., 1991. Antimony. En: Merian, E. (Ed.), *Metals and their Compounds in the Environment*. VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge.
- Hammel W, Debus R, Sdteubing L, 2000. Mobility of antimony in soil and its availability to plants. *Chemosphere* 41, 1791-1798
- Lintschinger, J., Michalke, B., Schulte-Hostede, S., Schramel, P., 1998. Studies on speciation of Sb in soil contaminated by industrial activity. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 72, 11-25.
- McBride, M.B., 1994. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press.
- Markert, B., 1996. *Instrumental Element and Multi-Element Analysis of Plant Samples. Methods & Applications*. John Wiley, New York.
- Wedepohl, K.H., 1978. *Handbook of Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin.

INFLUENCIA DEL USO COMBINADO DE LA TÉCNICA ELECTROKINETICA Y DEL TENSIOACTIVO BRIJ 35 EN LA BIORREMEDIACION DE SUELOS CONTAMINADOS CON HIDROCARBUROS AROMATICOS POLICICLICOS

Niqui-Arroyo, J.L. y Ortega-Calvo, J.J.

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología, CSIC

Avda Reina Mercedes, 10, 41012 Sevilla (España)

Teléfono: +34 954624711/ Fax: +34 954624002/ E-mail: jjortega@irnase.csic.es.

Effect of surfactants and electrokinetics on the bioremediation of soils polluted by polycyclic aromatic hydrocarbons

Abstract

Clay-rich materials present a limited bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), because of their high surface area available for sorption, which limits the access of the bacterial community to the source of hydrophobic substrates. A new bioremediation technology, based on controlled application of low-power DC electric fields, is proposed to overcome this limitation. To carry out this study, different types of soils were subjected to electrokinetic treatment. A multiple-PAH degrader strain (*Mycobacterium gilvum* VM552) was selected for this work. The low-toxic, non-ionic surfactant Brij 35 was used in several assays to enhance PAH desorption. Residual PAH fractions in these soils were determined after electrokinetic treatment and compared with initial amounts. Furthermore, after this treatment, several soil samples were re-inoculated and mineralization of phenanthrene, fluoranthene and pyrene were assessed by measuring of $^{14}\text{CO}_2$. Results show a positive effect of the electrokinetic treatment on PAH bioaccessibility and highlighted the potential of this technology to implement in situ bioremediation.

Key words: Bioremediation, electroremediation, availability, PAHs

Palabras clave: Biorremediación, Electrorremediación, Biodisponibilidad, HAPs

Introducción

El término genérico “creosota” engloba a una extensa variedad de compuestos (creosota de madera o de alquitrán mineral, brea de hulla, etc.), que en general proceden del tratamiento a altas temperaturas de la madera de haya y otras especies vegetales, del carbón mineral y de la resina que se obtiene del arbusto del mismo nombre. El resultado final es una compleja mezcla de compuestos orgánicos que destaca por un elevado contenido en hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) que llega a alcanzar aproximadamente el 85 %, estando el resto constituido por compuestos fenólicos y en menor proporción, heterociclos de nitrógeno o azufre (4). Usado a escala mundial como conservante de la madera, su vertido accidental o incorrecta manipulación han conducido a la aparición de numerosos emplazamientos contaminados. La biorremediación de dichos emplazamientos se considera una alternativa razonable, más eficaz y económica, frente a otras más clásicas o tradicionales (del tipo “*treat & pump*”, por ejemplo). Bajo tal término se encuadran una serie de sistemas de ingeniería que se sirven de la capacidad de ciertos microorganismos para degradar los compuestos orgánicos, transformándolos en productos de menor peligrosidad o completamente inocuos. En general, presentan una serie de ventajas sobre tratamientos térmicos o fisicoquímicos, fundamentalmente en cuestión de costes o impacto sobre el medio, y a diferencia de lo que sucede con otras técnicas, el suelo, como soporte vital para otras especies, no resulta destruido durante el proceso de descontaminación (9). Desgraciadamente, el éxito de esta tecnología esté íntimamente relacionado no sólo con la naturaleza del contaminante, sino también con la del suelo contaminado. En aquellos casos en los que el contenido en fracción arcillosa es elevado, se observa una limitada biodisponibilidad de los HAPs. Esta limitación tiene su origen, por un lado, en la gran superficie específica activa que caracteriza a este tipo de suelos, lo cual lleva asociado el desarrollo de intensos procesos de adsorción para los compuestos hidrófobos, y por otro lado, en la dificultad que estos suelos representan para el transporte bacteriano o para la difusión del oxígeno y los

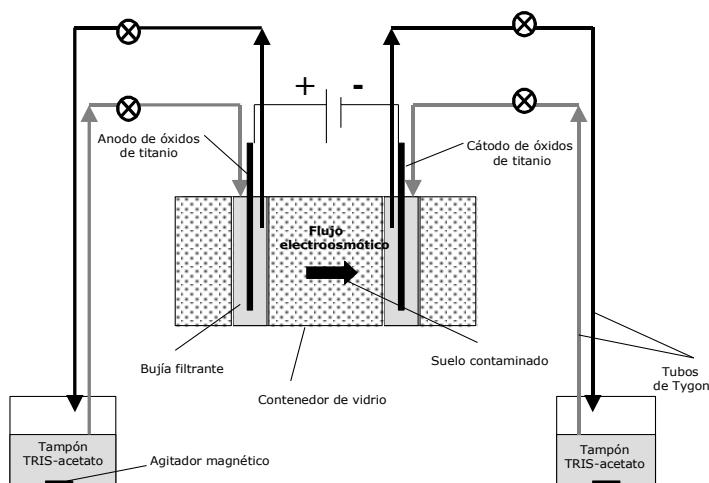
nutrientes precisos para el desarrollo de una adecuada actividad biológica. En un patrón típico de comportamiento de un suelo contaminado con HAPs, la concentración de estos cae de forma acentuada al principio de un tratamiento de biorrecuperación, pero a partir de un cierto punto, la degradación se vuelve lenta dejando como resultado fracciones residuales de HAP que no pueden ser reducidas, aunque se prolongue dicho tratamiento. Las moléculas de contaminante, de mucho menor tamaño que los microorganismos capaces de degradarlas, pueden difundir a través de los poros más pequeños del suelo, donde las bacterias no tienen acceso, quedando así protegidos contra la degradación (5,8). Con el transcurso del tiempo, la distancia de difusión recorrida por las moléculas y la intensidad de la adsorción crecen, fenómeno conocido con el nombre de envejecimiento (“aging”). Este proceso no está muy bien estudiado aún, pero sería responsable de la disminución de la biodisponibilidad para aquellos sustratos con largos tiempos de permanencia en el suelo (7). Se plantean por tanto serias dudas sobre el uso de la biorremediación como estrategia única de tratamiento en estos casos. A pesar de las limitaciones citadas anteriormente, la fitorrecuperación *in-situ* presenta la gran ventaja de que puede ser integrada junto con otras tecnologías, ya sea simultáneamente o de forma secuencial (11). Parece obvia, por tanto, la necesidad de acoplar la biorrecuperación a otra técnica ya existente para afrontar con mayores garantías de éxito la recuperación de aquellos suelos donde los sistemas tradicionales se muestran ineficaces. Esta situación ha abierto el camino a una cada vez más pujante técnica, la electrorremediación, la cual consiste en la aplicación controlada al suelo de una corriente continua de baja intensidad. La aplicación del campo eléctrico lleva al desarrollo de tres tipos de movimiento en la masa del suelo: electromigración (movimiento de los iones disueltos), electroforesis (movimiento de partículas coloidales) y flujo electroosmótico (movimiento de la masa de agua contenida en el suelo). En cuanto al futuro, la electrorremediación es una técnica prometedora, que presenta la posibilidad de desarrollar sistemas híbridos con otras tecnologías como, por ejemplo, la biorremediación (6). Se han realizado ya intentos para mejorar su rendimiento mediante el uso de agentes tensioactivos sintéticos (10), tensioactivos biológicos (2), ciclodextrinas (3) etc. Asimismo, la aplicación del campo eléctrico puede llevar consigo algunos efectos beneficiosos para el proceso de biorrecuperación. Se ha comprobado que la aplicación de un gradiente eléctrico ha sido capaz de aumentar el transporte de las propias bacterias a través de un suelo contaminado con Diesel (1).

Proponemos, por tanto, el uso de la electrorremediación y la adición de un agente tensioactivo para favorecer la biodegradación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en suelos de naturaleza arcillosa. Como hipótesis inicial de trabajo, se estima que el flujo electroosmótico inducido por el campo eléctrico llevará asociada una disminución del espesor de la capa límite de difusión entorno a los agregados del suelo. Esta mayor renovación de dicha capa límite aumentará la transferencia de los contaminantes adsorbidos hacia la fase acuosa, y en consecuencia los hará más disponibles para los microorganismos. Se estudiará asimismo la posibilidad de que la aplicación de una técnica electrocinética pueda modificar el comportamiento de los hidrocarburos policíclicos adsorbidos en un suelo, en lo respecta a su cinética de desorción. Los objetivos de nuestro estudio son, pues, dilucidar en qué medida la aplicación de un campo eléctrico a un suelo contaminado influye en el proceso de biodegradación de los HAPs, o es capaz de modificar ya sea las fracciones residuales de estos compuestos como su comportamiento frente a la desorción.

Material y Métodos

Para los ensayos de electrorremediación se diseñó un sistema experimental que permitiese comprobar el efecto del campo eléctrico sobre la biodegradación de los HAPs. Este sistema consistió en un contenedor de polietileno, con recubrimiento interno de placas de vidrio para evitar pérdidas de HAPs debido a posibles procesos de adsorción con el material plástico. Como reservorios para los electrolitos se utilizaron dos bujías filtrantes cilíndricas, fabricadas en material de vidrio y porosas en su parte inferior para permitir el paso de las soluciones. En el interior de estas bujías fueron introducidos sendos electrodos de óxidos de titanio (MOX/Ti) conectados a una fuente de alimentación de corriente continua. La distancia entre electrodos fue en todos los casos de 16 cm y la caída de potencial de 1 voltio/cm se mantuvo constante a lo largo de todo el ensayo. El pH del electrolito en el interior de las bujías filtrantes se controló mediante la recirculación permanente de tampón TRIS-acetato a pH 7.00.

Figura 1. Esquema de la celda de electroremediación.



La cantidad de suelo tratado en cada celda fue de aproximadamente 800 g de suelo seco, el cual fue inoculado con la cepa bacteriana *Mycobacterium gilvum* VM552, capaz de degradar tres HAPs (fenantreno, fluoranteno y pireno). Un volumen adecuado de solución de tensioactivo *Brij* 35, preparada en tampón TRIS-acetato, también fue añadida al suelo hasta alcanzar una concentración final de 35 mg/g de suelo seco. Una celda control fue mantenida exactamente bajo las mismas condiciones de saturación, inoculación con bacteria, recirculación de electrolito, etc...

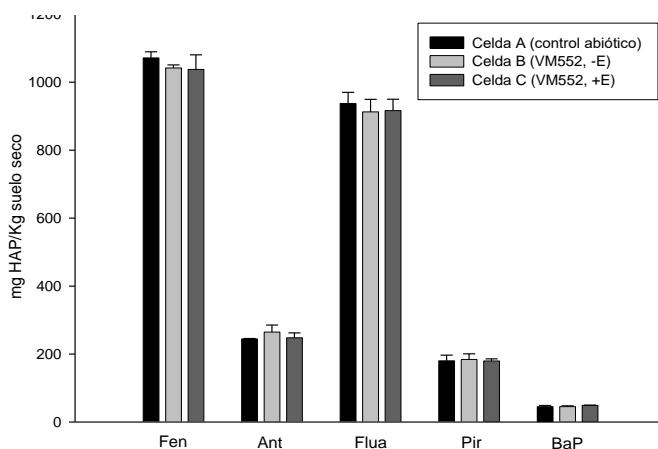
pero sin aplicación de campo eléctrico. Una tercera celda, conteniendo el mismo suelo sometido a tres ciclos de esterilización en autoclave, y no inoculada, funcionó como control abiótico. Después de cada tratamiento, muestras de suelo de unos 2 g fueron sometidas a extracción con disolvente orgánico y la cantidad residual de HAP fue determinada por cromatografía líquida de alta resolución.

Por otro lado, algunos ensayos de electroremediación fueron llevados a cabo en condiciones que minimizaban la biodegradación durante el tratamiento, con el objeto de determinar el efecto que la mera aplicación del campo eléctrico pudiera tener sobre la bioaccesibilidad de los HAPs. A muestras de suelo obtenidas en estas condiciones se les añadió la cantidad adecuada del correspondiente sustrato marcado, siendo posteriormente dispersadas en 100 ml de medio mineral acuoso, y reinoculadas con la cepa citada anteriormente. La mineralización de estos tres hidrocarburos fue seguida mediante la medida de la radioactividad presente en el $^{14}\text{CO}_2$ capturado en una trampa alcalina. Estos ensayos de mineralización fueron realizados en Erlenmeyers de 250 mL, agitados a 150 rpm y mantenidos a temperatura ambiente.

Resultados y Discusión

Los resultados obtenidos muestran ausencia significativa de biodegradación en el ensayo llevado a cabo en condiciones menos favorables, no observándose diferencias en ningún caso como consecuencia de la aplicación del campo eléctrico (fig. 2). Sin embargo, en una segunda experimentación se incorporaron modificaciones orientadas a establecer condiciones más compatibles con el desarrollo de la actividad bacteriana. Se empleó para ello un suelo de características muy similares en cuanto a textura y conductividad hidráulica al usado en el primer ensayo, pero con unas concentraciones iniciales de HAP unas 10 veces menor. Esta reducción de las concentraciones iniciales disminuye el tiempo necesario para la aclimatación de los microorganismos, permitiendo una visualización más rápida de la actividad biodegradadora. Adicionalmente, la introducción de un agente tensioactivo en el sistema favorece el proceso de desorción de los hidrocarburos, aumentando la accesibilidad de las bacterias a la fuente de sustrato. En este último

Figura 2. Concentraciones finales de HAP tras tratamiento de electroremediación en condiciones no favorables.



caso, y para un tiempo de operación de apenas dos semanas se pueden apreciar diferencias entre los distintos tratamientos. Por un lado, se observan diferencias más significativas entre las dos celdas inoculadas. En la celda sometida a campo eléctrico se obtienen concentraciones finales menores que en el control sin campo, sobre todo en el caso del fenantreno (fig. 3A). Los resultados estarían de acuerdo también con un comportamiento secuencial en la biodegradación de los HAP más ligeros (fenantreno), frente a aquellos más pesados que también actúan como fuente de carbono para la misma cepa (fluoranteno y pireno). Asimismo, Los resultados obtenidos para los HAP más pesados (fig. 3B) refuerzan la idea de que las diferencias observadas se deben a fenómenos de biodegradación. Un cierto efecto de lavado, atribuible a la presencia del tensioactivo, se aprecia en todos los HPAs analizados.

En el ensayo de mineralización tanto las muestras sometidas a la acción del campo eléctrico, como las que no habían sido previamente tratadas, alcanzan porcentajes similares de mineralización (fig. 4). Sin embargo, la estimación de la velocidad máxima de desaparición del sustrato, estimada como la pendiente máxima de la curva de mineralización, muestra un considerable incremento en las muestras que habían sido tratadas previamente a un tratamiento de electroremediación (40 y 20% de aumento para fenantreno y fluoranteno respectivamente; véase Tabla 1). Este resultado sugiere que el tratamiento electrocinético podría ser capaz de modificar la fracción resistente a la desorción de estos HAP, mostrando un efecto positivo del campo eléctrico sobre la bioaccesibilidad de los hidrocarburos policíclicos aromáticos.

Figura 3. Concentraciones finales de HAP tras tratamiento de electroremediación en presencia de tensioactivo BRIJ35

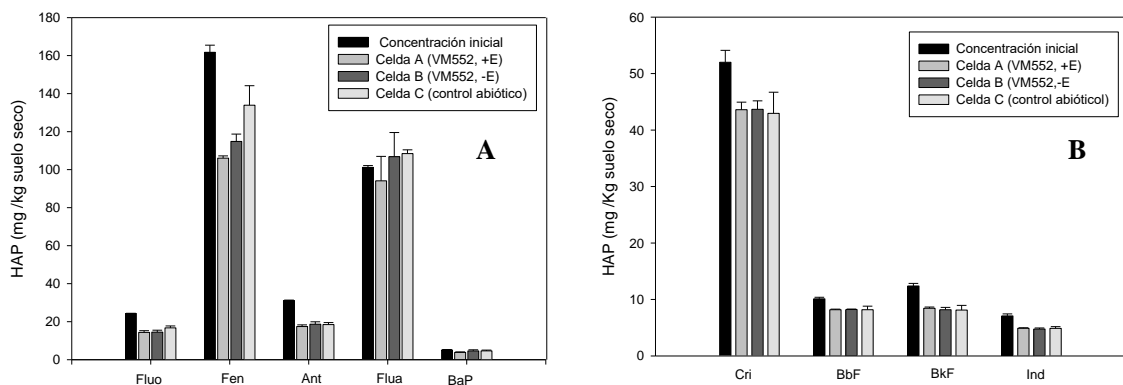


Figura 4. Curvas de mineralización de 3 HAP (fenantreno, fluoranteno y pireno) en un suelo previamente sometido a tratamiento de electroremediación.

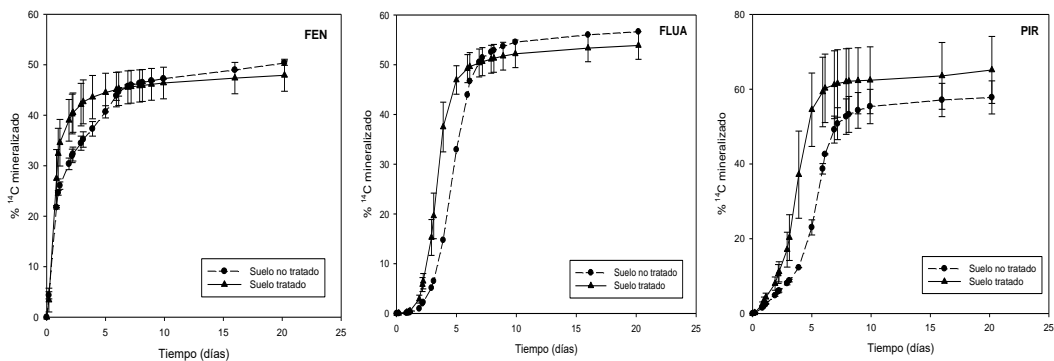


Tabla 1. Porcentajes finales y velocidades máximas de mineralización para un suelo tratado por electroremediación.						
HAP	% Finales			Velocidades máximas*		
	Suelo no tratado	Suelo tratado	Incremento	Suelo no tratado	Suelo tratado	Incremento
Fenantreno	50.3 ± 0.4	47.9 ± 3.1	-4.8	13.4 ± 0.4	18.7 ± 1.3	+40
Fluoranteno	56.6 ± 6.0	53.8 ± 2.7	-4.8	6.9 ± 0.4	8.3 ± 0.4	+20
Pireno	57.8 ± 4.4	65.1 ± 8.9	+12.7	2.8 ± 0.2	2.9 ± 0.4	+4

*Expresado en mg HAP/kg.h.

Conclusión

En conjunto, nuestros resultados muestran una acción beneficiosa del tratamiento electrocinético sobre la biodisponibilidad de los hidrocarburos policíclicos aromáticos, sugiriendo el potencial de esta tecnología para el tratamiento *in-situ* de emplazamientos contaminados con creosota u otro tipo de materiales que contengan HAPs. La optimización de esta tecnología y los posibles efectos de la electroremediación sobre las fracciones más resistentes o envejecidas de estos hidrocarburos será objeto de futuras investigaciones.

Bibliografía

1. DeFlaun, M.F. y Condee, C.W., (1997). Electrokinetic transport of bacteria. *Journal of Hazardous Materials* 55, 263- 277
2. Electorowicz, M. y Ju, L. (2001). Removal of PAH using electrokinetic transport of biosurfactants in clayey soil. 3rd Symposium and status report on electrokinetic remediation (EREM 2001, Karlsruhe).
3. Ko, S.O., Schlautman, M.A. y Carraway, E.R. (2000). Cyclodextrin-enhanced electrokinetic removal of phenanthrene from a model clay soil. *Environmental Science & Technology* 34, 1535-1541
4. Mueller, J.G., Chapman, P.J. y Pritchard, P.H. (1989). Creosote-contaminated sites. *Environmental Science & Technology* 23, 1197- 1201
5. Rehm, H.J., Reed, G., Pühler, A., Stadler, P., (2000). *Biotechnology*, volume 11b; *Environmental processes II* (2000). Wiley- VCH, Weinheim, Alemania
6. Seno, T., Shiba, S. y Hirata, Y., (2001). Removal of heavy metals from sludge of Sanaru-Lake by electrokinetics. 3rd Symposium and status report on electrokinetic remediation (EREM 2001, Karlsruhe).
7. Tang, J., Carroquino, M.J., Robertson, B.K. y Alexander, M., (1998). Combined effect of sequestration and bioremediation in reducing the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Environmental Science & Technology* 32, 3586- 3590
8. White, J.C., Alexander, M., (1996). Reduced biodegradability of desorption-resistant fractions of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and aquifer solids. *Environmental Toxicology and Chemistry* 15, 1973- 1978
9. Wilson, S.C. y Jones, K., (1993). Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. *Environmental Pollution* 81, 229-249
10. Yang, J.W., Park, J.Y., Lee, H.H. y Cho, H.J., (2001). Surfactant-enhanced electrokinetic remediation of soil contaminated with hydrocarbons. 3rd Symposium and status report on electrokinetic remediation (EREM 2001, Karlsruhe).

PRODUCCIÓN DE HONGOS COMESTIBLES A PARTIR DE SUBPRODUCTOS AGRÍCOLAS Y AGROINDUSTRIALES

A. Pardo Giménez, M^a.A. Perona Zamora y J. Pardo Núñez

Centro de Investigación, Experimentación y Servicios del Champiñón (C.I.E.S.). C/ Peñicas, s/n; Apdo. 63. 16220
Quintanar del Rey, Cuenca. España.

Edible mushroom production using agricultural and agro-industrial by-products

Abstract

*The present study was carried out to design and define new applied technologies that would permit low cost, high quality organic substrates to be obtained in controlled conditions for the cultivation of the two most widely cultivated edible mushrooms (*Agaricus bisporus* and *Pleurotus ostreatus*). By doing so, we intend to provide a productive, economic, and environmental improvements to the professional mushroom sector and contribute to a growth in activity using alternative materials to those traditionally used, in this case agricultural and agro-industrial by-products (vine shoots, kenaf, grape stalks, two-phase olive mill by-product and grape pomace). As regards *A. bisporus*, the most notable aspect of indoor composting was the far superior technical efficiency (the extent to which the original dry matter is preserved at the end of the cultivation process) obtained compared with the use of traditional materials. Although the biological efficiency of the new technology has not improved that obtained with traditional materials, we have achieved a lowering of costs in substrate elaboration (lower loss of dry matter, faster process, lower cost of the materials using a greater variety of the same), to which must be added the saving in the space needed and the environmental improvements achieved (reduction in emission of volatile compounds). In the case of *P. ostreatus*, three different treatments (pasteurisation with fungicidal treatment, pasteurisation by thermophilic conditioning and semi-anaerobic thermophilic fermentation) of substrates obtained from low-cost materials were assessed as alternatives to the traditionally used cereal straw. In this case, the biological efficiencies were improved using different pasteurised and conditioned formulations with no need for the addition of nitrogen.*

Key words: edible mushrooms, substrate preparation, alternative raw materials

I. Tecnología para la producción de sustratos de *Agaricus bisporus*.

Introducción

Tradicionalmente, para la producción comercial de champiñón (*Agaricus* spp.) el sustrato de cultivo se obtiene por medio de un proceso de compostaje de paja de cereales (trigo y cebada), activado con una fuente de nitrógeno, a través de un sistema fermentativo en dos fases, una fermentación libre al exterior y otra dirigida y controlada en cámaras (Gerrits, 1988; Wood y Smith, 1988). El desarrollo de la Fase I proporciona en la actualidad inconvenientes altamente negativos de tipo productivo, económico y medioambiental, lo que ha llevado a la introducción del denominado compostaje “indoor”, en condiciones fermentativas controladas, en el interior de cámaras tecnológicamente acondicionadas, con los objetivos de aumentar la regularidad de las producciones, introducir nuevos materiales en el proceso y limitar la agresividad medioambiental de las emisiones del compostaje tradicional (Gerrits, 1996). Se limitan así los principales aspectos problemáticos actuales de la producción del compost, entre los que podemos destacar la influencia de la climatología durante la Fase I de fermentaciones libres, la fuerte dependencia y encarecimiento progresivo de la paja de cereales como material lignocelulósico y el largo periodo de elaboración que lleva consigo altas pérdidas de materia seca durante el compostaje (Pardo, 1999). El presente trabajo tiene, en este apartado, la finalidad de definir y evaluar agrónomicamente una tecnología de carácter aplicado que permita combinar por un lado la obtención de un sustrato de cultivo para *Agaricus bisporus* a partir de un proceso de fermentación “indoor”, y por otro limitar la dependencia de la paja de cereales que se produce actualmente mediante la utilización como ingrediente de subproductos agrícolas y agroindustriales, como sarmiento de vides, raspón de uva, alperujo de aceituna y orujo de alcoholería, residuos de elevada producción y escaso o nulo valor económico.

Material y Métodos

Preparativos preliminares

Se ha llevado a cabo en este apartado la selección y caracterización analítica de los materiales a utilizar, en dos grandes grupos. Por un lado, los materiales de base, aportadores de celulosa, hemicelulosa y lignina, los principios nutritivos esenciales de *Agaricus*. Entre estos, además de las pajas de trigo y cebada empleados en el compostaje tradicional, se han seleccionado materiales novedosos como sarmientos de viñedo, raspón de uva y alperujo de aceituna. Por otro lado, se han considerado los suplementos de base nitrogenada, gallinaza y urea, junto al orujo de alcoholería, que puede considerarse como activador de la fermentación por su aceptable contenido en nitrógeno, aunque también se podría considerar material de base por su notable contenido en lignocelulosa.

Teniendo en cuenta las características analíticas de los materiales se llevaron a cabo los diseños teóricos de formulaciones, en cuanto a materiales y proporciones. De las formulaciones posibles, teniendo en cuenta las características químicas y físicas (principalmente estructurales) y la experiencia previa en otros proyectos, se seleccionaron para evaluar las mezclas siguientes:

-Paja más suplementos (gallinaza, urea y yeso). Esta es la combinación que se sigue en el sector, procesada como compostaje tradicional, seleccionada para procesarla y evaluarla por medio de compostaje “*indoor*”, y como referencia para otros materiales).

-Paja y sarmiento (1:1, p/p) más suplementos (gallinaza, urea, orujo y yeso).

-Paja y sarmiento (1:2, p/p) más suplementos (gallinaza, urea, orujo y yeso).

-Paja y sarmiento (2:1, p/p) más suplementos (gallinaza, urea, orujo y yeso).

-Paja y alperujo (1:1, p/p) más suplementos (gallinaza, urea, orujo y yeso).

-Sarmiento y raspón (1:1, p/p) más suplementos (orujo, urea y yeso).

-Sarmiento y raspón (3:1, p/p) más suplementos (orujo, urea y yeso).

-Sarmiento y raspón (1:3, p/p) más suplementos (orujo, urea y yeso).

Se utilizaron criterios de ajuste, basados en la literatura (Stoller, 1954; Gerrits 1977, 1988), de contenido en nitrógeno total entre 17 y 18 g kg⁻¹ y relaciones C/N entre 25 y 30.

Actividades en planta experimental (desarrollo de los procesos fermentativos)

El desarrollo, conducción y seguimiento de las operaciones de compostaje (Fase I + Fase II) se ha llevado a cabo en las siguientes etapas:

- Picado/molienda, hidratación y mezclado de los materiales “en crudo”

- Llenado de cámaras de Fase I (se han considerado dos alturas de llenado de cámaras (1,0 y 1,5 m).

- Fase I (proceso fermentativo)

- Vaciado de la cámara, remezclado de los materiales, inoculación y llenado de cámara de Fase II

- Fase II (pasteurización y acondicionamiento)

-Siembra y envasado del compost [se han utilizado dos variedades diferentes de micelio comercial, concretamente *Agaricus bisporus* var. *albidus* y *A. bisporus* var. *bisporus* (“*Portobello*”)]

Durante el seguimiento de los procesos en laboratorio, se observó la evolución de la materia seca en los distintos procesos (factor determinante en el aspecto económico del proceso de elaboración de sustratos para cultivo de hongos), la evolución de las características físicas y químicas de los sustratos a lo largo del proceso (humedad, nitrógeno total, proteína, materia orgánica, cenizas, fibra bruta, grasa bruta, solubles y pigmentos, hemicelulosa, celulosa, lignina, enfermedades y patógenos, densidad real, densidad aparente, porosidad, porcentaje de saturación, etc.). Se llevó a cabo el estudio de la flora microbiana termófila bacteriana y fúngica que se considera un marcador específico relacionados con la calidad de los sustratos preparados.

Del total de los 11 procesos llevados a cabo, se presenta como aspecto más destacable en el compostaje “*indoor*” el hecho de que la eficiencia técnica del compostaje (grado de conservación de la materia seca original a la finalización de los procesos) ha sido superior al 70% en todos los casos, circunstancia favorable si tenemos en cuenta los resultados obtenidos en el compostaje convencional (45-50%).

Actividades en área de cultivos

En este apartado se ha llevado a cabo la conducción de los ciclos de cultivo y el registro de los principales parámetros de producción cualitativos y cuantitativos (rendimiento por unidad de superficie, eficiencia biológica, precocidad, peso unitario y contenido en materia seca de los carpóforos).

Resultados

Las formulaciones que han presentado los mejores resultados han sido basadas en paja+sarmiento en diferentes proporciones, suplementadas con gallinaza, urea, orujo y yeso y con una altura de llenado de 1,5 m, presentado eficiencias biológicas entre 73,6 y 86,7 kg/100 kg compost (materia seca). En base a los resultados obtenidos en este proyecto y otro anterior con la misma temática Tecnología de compostaje de subproductos lignocelulósicos en condiciones controladas (compostaje *indoor*) para la producción de sustratos de cultivo de champiñón (*A. bisporus*), referencia 1FD97-1785 (Pardo, 2004)], se puede realizar una propuesta de elaboración de compost “*indoor*” para cultivo de *A. bisporus* para su adaptación al sector profesional de la producción de sustratos, y que podría estar basada en un ajuste de formulación unitaria que, a modo de ejemplo, se presenta en la Tabla 1.

En cuanto al procesado se propone una fase I, con temperaturas entre 45 y 47°C durante 8 días con un pico de calor de 70 °C durante 24 h, y una fase II de pasteurización a 60 °C durante 8-10 h y un acondicionamiento posterior con descenso de temperatura de 60 a 53 °C en 7 h y posteriormente de 52 a 45 °C en 5 días, procediendo finalmente al enfriado previo a la siembra.

Como aspectos a destacar en este apartado, la obtención de sustratos para cultivo de champiñón con materiales alternativos mediante de tecnología de compostaje “*indoor*”, aunque no proporciona resultados para la eficiencia biológica que superen a los del compostaje tradicional, sí que supone un abaratamiento de los costes de elaboración (menores pérdidas en materia seca, menor duración del proceso, menor coste de los materiales por ampliación del número de los mismos), a lo que se añade la economía de espacio necesario de las instalaciones y la mejora medioambiental que supone la reducción de emanaciones de compuestos volátiles amoniacales y sulfurosos.

Tabla 1. Propuesta de ajuste de formulación alternativa para la elaboración de compost para cultivo de champiñón

MATERIALES	PESO FRESCO (g)	HUMEDAD (g kg ⁻¹)	M. SECA (g)	N (g kg ⁻¹)	N TOTAL (g)	M. ORG. (g kg ⁻¹)	C TOTAL (g)
Paja	666,7	136	576,2	6,2	3,6	933,8	312,1
Sarmiento	333,3	130	290,0	6,2	1,8	948,4	159,5
Gallinaza	550,0	357	353,7	35,5	12,6	818,1	167,8
Urea	6,0	0	6,0	466,7	2,8	1000,0	1,2
Yeso	6,0	200	4,8	0	0	0	0
Orujo de Uva	250,0	141	214,8	24,9	5,3	949,2	118,2
TOTAL	1812,0		1445,4		26,1		758,8

C/N	29,1
NITRÓGENO (g kg ⁻¹)	18,0

II. Tecnología para la producción de sustratos de *Pleurotus ostreatus*.

Introducción

A diferencia del *Agaricus* (champiñón) los hongos *Pleurotus* no exigen un sustrato con selectividad química ya que puede crecer en medios nutritivos con una relación C/N comprendida en un rango amplio de valores de, al menos, entre 30 y 300. Sí necesita en cambio una selectividad biológica. La flora acompañante, cuando existe, debe ser protectora y no

competidora (Muez, 1994). Por todo lo indicado anteriormente, se comprende que con una relación C/N tan versátil, casi cualquier subproducto vegetal, o combinaciones de dos o más de ellos, es utilizable para el cultivo de *Pleurotus* spp. Muez y Pardo (2002) han caracterizado y recopilado un amplio muestrario de materiales utilizables como sustrato de cultivo de *Pleurotus*: pajas de cereales, restos de cultivo para uso industrial o de plantas espontáneas, subproductos agroindustriales, henos, pajas de leguminosas y salvados. En cualquier caso, los materiales elegibles para ser utilizados en la preparación de sustratos para cultivo de *Pleurotus* deben poseer, de partida, el mayor y mejor número posible de propiedades positivas tales como: buena disponibilidad en cantidad y continuidad, características fisicoquímicas adecuadas, regularidad en su composición fisicoquímica, precio ventajoso de adquisición, localización fácil y cercana y facilidad de transporte y manejo.

En cuanto a la preparación del sustrato de cultivo de *Pleurotus*, varios son los métodos que existen en la actualidad. Muez y Pardo (2002) han recopilado los más utilizados, entre los que se encuentran el denominado método no estéril, el de los “pellets” de paja, el de inmersión en agua caliente, el de esterilización térmica, el de tratamiento químico, el de fermentación “en frío” y, por último, el método de pasteurización, que es el procedimiento típico a escala industrial y el más seguido en el mundo, aunque no proporciona una protección natural del sustrato frente a las contaminaciones fúngicas, especialmente si se trata de *Trichoderma* spp. El trabajo tiene, en este apartado, la finalidad de definir y evaluar agrónomicamente tecnologías de carácter aplicado que permita combinar por un lado la obtención de un sustrato selectivo de cultivo para *Pleurotus ostreatus* a partir de diferentes procesos, y por otro limitar, al igual que sucedía en el caso de *Agaricus*, la dependencia de la paja de cereales que se produce actualmente mediante la utilización, como materiales de base, de subproductos agrícolas y agroindustriales, como kenaf (fracción de fibra corta), sarmiento de vides, raspón de uva y alperujo de aceituna.

Material y Métodos

Preparativos preliminares

Se ha llevado a cabo en este apartado la selección y caracterización analítica de los materiales a utilizar, en dos grandes grupos. Por un lado, los materiales de base lignocelulósica, entre los cuales, además de las pajas de trigo y cebada empleados actualmente a nivel comercial, se han seleccionado materiales novedosos como kenaf, sarmientos de viñedo, raspón de uva y alperujo de aceituna. Por otro lado, se han considerado suplementaciones con harina de pepita de uva y harina de alfalfa (suplemento nitrogenado), sacarosa y yeso (CaSO_4).

Teniendo en cuenta las características analíticas de los materiales se llevaron a cabo los diseños teóricos de formulaciones, en cuanto a materiales y proporciones. De las formulaciones posibles, teniendo en cuenta las características químicas y físicas (principalmente estructurales) y la experiencia previa en otros proyectos, se seleccionaron para evaluar formulaciones basadas en materiales de base solos (paja, kenaf y sarmiento) y mezclas binarias (1:1 p/p) (paja-kenaf, paja-sarmiento, paja-alperujo, kenaf-sarmiento, kenaf-alperujo, kenaf-raspón, raspón-sarmiento y raspón-alperujo) en las que se incluía inicialmente CaSO_4 (50 g kg^{-1}), sacarosa ($1,0 \text{ g L}^{-1}$) en el agua de inmersión (en el caso del procesado mediante fermentación semianaerobia) y se consideraba además la opción de realizar una suplementación nitrogenada con harinas de pepita de uva y alfalfa en la mezcla inicial (50 g kg^{-1}) y la suplementación en siembra (entre $2,5$ y 25 g kg^{-1}).

Actividades en planta experimental

El desarrollo, conducción y seguimiento de las operaciones de elaboración de los sustratos se ha llevado a cabo en las siguientes etapas:

- Picado/molienda, mezclado e hidratación de los materiales “en crudo”
- Tres sistemas de procesado diferentes
- Pasteurización con tratamiento fungicida. Tratamiento con benomilo (*Benlate*, *Du Pont*) en el agua de impregnación ($0,2 \text{ g L}^{-1}$), pasteurización ($60 \text{ }^\circ\text{C}$, 6-8 h) y descenso en 18 h a temperatura de siembra ($27 \text{ }^\circ\text{C}$).

-Pasteurización y acondicionamiento termófilo. Pasteurización (60°C, 6-8 h), descenso en 12 h a 45°C, tratamiento termófilo (mantenimiento entre 45 y 37°C durante 5 d) y descenso en 12 h a temperatura de siembra (27 °C)

-Fermentación semianaerobia mesófila. Inmersión en agua conteniendo sacarosa (1+0,5 g L⁻¹) a 25-28°C durante 8 días.

-Siembra, suplementación (opcional) y envasado: se consideraron inicialmente dos variedades comerciales de micelio de *P. ostreatus* (*Amycel* 3015 y *Gurelan* H-9) y dos formatos de envasado (paquetes de 5 y 15 kg de sustrato).

El conjunto del trabajo supuso el estudio de 58 combinaciones mezcla/tratamiento, dando un total de 122 sustratos teniendo en cuenta la suplementación en siembra.

El trabajo de laboratorio incluyó el seguimiento de la evolución de las principales características físicas y químicas de los sustratos a lo largo de los diferentes procesos (humedad, nitrógeno total, proteína, materia orgánica, cenizas, fibra bruta, grasa bruta, solubles y pigmentos, hemicelulosa, celulosa, lignina, enfermedades y patógenos, densidad real, densidad aparente, porosidad, porcentaje de saturación, etc.), con especial atención a las pérdidas de materia seca, que resulta un factor determinante en el aspecto económico del proceso de elaboración de sustratos para cultivo de hongos. La determinación de las curvas de liberación de agua de las distintas materias primas individualmente y las composiciones que se utilizaron para realizar los diferentes sustratos mostró la diferente distribución de las fases sólida, líquida y gaseosa en función de si el material se presenta individualizado o formando parte de una mezcla con otro material. Se llevó a cabo también la identificación de la flora microbiana meso-termófila bacteriana y fúngica, que puede constituir un marcador de cada sustrato objeto de estudio.

Actividades en área de cultivos

En las salas de cultivo, con control tecnológico para establecer las condiciones climáticas adecuadas a las diferentes etapas del ciclo de cultivo (temperatura, humedad relativa, concentración de dióxido de carbono e iluminación), se realizó un seguimiento detallado de la evolución de los distintos sustratos a la vez que se registraron los principales parámetros de producción cualitativos y cuantitativos para cada uno de ellos (eficiencia biológica, índice de fructificación, precocidad, peso unitario y contenido en materia seca, proteína y cenizas de los carpóforos).

Resultados

Las formulaciones con mejores resultados han resultado basadas en kenaf, paja+kenaf, paja+sarmiento y kenaf+sarmiento, sometidas a pasteurización y acondicionamiento y sin suplementación nitrogenada (la aplicación de harinas ha afectado negativamente al rendimiento). Se han obtenido de esta manera eficiencias biológicas superiores a 80 kg/100 kg sustrato (m. s.), en general superiores a las proporcionadas actualmente por los sustratos comerciales.

Como aspectos a destacar en este apartado, y a diferencia de lo que sucedía en los sustratos para champiñón, en este caso sí que se pueden obtener eficiencias biológicas sensiblemente superiores a las obtenidas con materiales y procesos tradicionales, lo que resulta un indicador de la viabilidad del empleo de subproductos agrarios y agroindustriales alternativos para su utilización en la elaboración de sustratos de cultivo de setas, aunque en este caso el abaratamiento de los costes de elaboración se concreta únicamente en el menor coste de las materias primas.

Conclusiones

El desarrollo del proyecto ha mostrado un alto interés tecnológico, debido al amplio abanico de soluciones que proporciona la elaboración “*indoor*” de sustratos con materiales alternativos y que se resumen a continuación:

1.- Mejora de la productividad de los sustratos (de doble aspecto)

-obtención de sustratos con mayor regularidad en su calidad productiva (derivados del grado de control del proceso)

-obtención de sustratos con mayor capacidad productiva (debido al mejor grado de conservación de los nutrientes)

- 2.- Mejora de los costes de elaboración (de cuádruple aspecto)
 - limitación de la fuerte monodependencia y el progresivo encarecimiento de la paja de cereales mediante la ampliación del número de materiales a utilizar, abundantes y baratos
 - lignocelulósicos (raspón, serrín de sarmiento, alperujo, kenaf)
 - activadores y suplementos (orujo de uva, harina de pepita de uva, harina de alfalfa)
 - gran acortamiento en la duración del proceso (en cultivo de champiñón se pasa de 21-27 días de compostaje convencional a 17-20 días de compostaje acelerado).
 - gran reducción de pérdidas en materia seca (sólo pérdidas del 20-30 %)
 - gran economía de espacio e instalaciones respecto a los procesos convencionales
- 3.- Mejora medioambiental (de triple aspecto)
 - utilización de subproductos agrícolas y agroindustriales (a veces obstructivos o con riesgos contaminantes).
 - fuerte disminución o supresión práctica de la emisión de compuestos sulfurosos volátiles (causantes de malos olores) ya que el sistema “*indoor*”, fuertemente aerobio, apenas los genera.
 - supresión de las emisiones a la atmósfera de compuestos amoniacales volátiles (causantes, entre otros, de daños en la capa de ozono).

Agradecimientos

El presente trabajo ha sido cofinanciado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología y FEDER dentro del Plan Nacional de Investigación Científica, Desarrollo e Innovación Tecnológica (Proyecto REN2002-00666/TECNO).

Referencias

- Gerrits, J.P.G. (1977). The supplementation of horse manure compost and synthetic compost with chicken manure and other nitrogen sources. *Mushroom Sci.* **9**(2), 77-98.
- Gerrits, J.P.G. (1988). Nutrition and compost. In: *The cultivation of mushrooms*, L.J.L.D. van Griensven (ed.), pp. 29-72. Interlingua T.T.I. Ltd., East Grinstead, U.K.
- Gerrits, J.P.G. (1996). Composting for high yield and quality. *Mushroom World* **7**(3), 33-45.
- Muez, M.A. (1994). Bases para el cultivo de *Pleurotus*. En: *I Jornadas Técnicas del Champiñón y Otros Hongos Comestibles en Castilla-La Mancha*, pp. 129-141. Patronato de Promoción Económica, Diputación Provincial de Cuenca. Cuenca, España.
- Muez, M.A., Pardo, J. (2002). La preparación del sustrato. En: *La biología y el cultivo de Pleurotus spp.* J.E. Sánchez, D. Royse (eds.), pp. 157-186. Editorial Limusa, México, D.F., México.
- Pardo, J. (1999). Compostaje para cultivo de champiñón: una revisión de su ámbito de variabilidad y su repercusión en la calidad y costes del compost. In: *Avances en la Tecnología de la Producción Comercial del Champiñón y otros Hongos Cultivados*, pp. 49-99. Patronato de Promoción Económica, Diputación Provincial de Cuenca. Cuenca, España.
- Pardo, J. (2004). Compostaje *indoor* experimental: principales aspectos planteados e infraestructura disponible. En: *Avances en la Tecnología de la Producción Comercial del Champiñón y otros Hongos Cultivados 2*, pp. 117-142. Patronato de Promoción Económica, Diputación Provincial de Cuenca. Cuenca, España.
- Stoller, B.B. (1954). Principles and practice of mushroom culture. *Economic Botany* **8**(1), 48-95.
- Wood, D.A., Smith, J.F. (1988). The cultivation of mushrooms (Part II). *Mushroom J.* **188**, 665-674.

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE SARMIENTOS DE LA VID

F. Parra-Rodríguez^{1*}, M. Olivares-Marín¹, C. Fernández-González¹, V. Gómez-Serrano¹

¹Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Extremadura, 06071-Badajoz, España (*fedeparra@msn.com)

Preparation and characterization of activated carbon from vine shoots

Abstract

Vine shoots (VS) have been used as precursor in the preparation of activated carbon by chemical activation with potassium hydroxide. The KOH:VS ratio in the impregnation of VS and the carbonization temperature were controlled. The resultant products were characterized texturally by gas adsorption (N₂, 196 °C). The yield of the process is low. Activated carbon with a large development of the porosity in the micropore and mesopore ranges is prepared, provided that the carbonization temperature is high and the KOH:VS ratio is low. Activated carbon with S_{BET} as high as 1616 m² g⁻¹ is obtained.

Key words: Vine shoots, activated carbon, surface area, porosity

Introducción

Los sarmientos de la vid son un material lignocelulósico que de forma inevitable se genera en grandes cantidades en todas las zonas vitivinícolas, y que hasta el momento carece de aplicaciones prácticas que sean realmente interesantes y que permitan su consumo en grandes cantidades y valorización. Normalmente, es quemado en el campo con eliminación de gases que contribuyen a la contaminación atmosférica y al sobrecalentamiento de la superficie terrestre. Una posible opción de utilización de este material de desecho agrícola podría consistir en su utilización como precursor en la preparación de carbón activado, que suele prepararse a partir de materias primas de origen orgánico, natural o sintético.

El carbón activado está constituido en su mayor parte por carbono y dotado de una estructura porosa muy bien desarrollada. Este material carbonoso tiene un gran número de aplicaciones, muchas de las cuales se basan principalmente en sus buenas propiedades adsorbentes. Así es utilizado para eliminar el color, olor y sabor de una infinidad de productos, por lo cual se puede encontrar en aplicaciones tan sencillas como peceras o filtros de refrigerador, hasta complejos sistemas industriales como modernas plantas de tratamiento de aguas residuales o delicados sistemas de elaboración de antibióticos. También es utilizado por numerosos sectores industriales en procesos que implican la purificación y recuperación de sustancias tanto en fase gaseosa como en disolución. Cabe destacar el tratamiento de aguas como el sector de mayor utilización del carbón activado en fase líquida. En tal caso se emplea en la potabilización del agua y en el acondicionamiento de aguas subterráneas para consumo humano, en la depuración de aguas procedentes de efluentes tanto industriales como urbanos, etc.

El carbón activado se puede preparar a partir de cualquier precursor que sea un material barato y que posea un alto contenido en carbono y un bajo contenido de materia inorgánica. Existen dos métodos principales para la producción de carbón activado, los cuales se conocen como el método de activación física y el método de activación química. Este segundo método consta de una única etapa de tratamiento térmico en atmósfera inerte y en presencia de un agente químico activante. Normalmente, la activación química es utilizada para la preparación de carbón activado a partir de precursores lignocelulósicos. En general, se realiza a temperaturas más bajas que en el caso de la activación física, aunque ello depende del material de partida y del tipo de agente químico utilizado, pudiendo variar entre 300 y 900 °C. Los agentes activantes empleados son compuestos químicos que poseen propiedades deshidratantes. Entre los utilizados más comúnmente se encuentran los ácidos fosfórico y sulfúrico y diferentes cloruros, hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos [1-3].

En este trabajo se investiga la utilización de los sarmientos de la vid (SV) como materia prima en la preparación de carbón activado por el método de activación química empleando hidróxido potásico como agente activante y controlando algunas variables del proceso como la temperatura de carbonización y la proporción de KOH a SV en la mezcla de impregnación. Los resultados obtenidos previamente ponen de manifiesto que, a partir de SV, pero activando con H₃PO₄, es posible preparar

carbón activado con un gran desarrollo de la porosidad, que puede emplearse de forma eficiente en el control de la composición y otras propiedades de vinos tintos y blancos [4,5].

Materiales y Métodos

Material de partida

Los sarmientos de la vid que hemos utilizado como material precursor del carbón activado en el desarrollo experimental, provienen de un cultivo situado en la zona de Tierra de Barros en la provincia de Badajoz (España). Los sarmientos, una vez oreados, fueron primero cortados para la reducción de su tamaño y después triturados y tamizados, eligiéndose la fracción de tamaños inferior a 1 mm para los posteriores tratamientos.

Impregnación de SV

La impregnación es una operación que consiste en mezclar el precursor del carbón activado con la sustancia química que actúa como agente activante (KOH en disolución acuosa), de forma que la segunda sea retenida por el primero y que en la posterior carbonización del producto impregnado resultante se origine un gran desarrollo de la porosidad. En nuestro caso, a la hora de efectuar la impregnación de SV se procedió como se indica a continuación.

Una vez realizadas las pesadas, se toman unos 10 mL de agua por cada gramo de precursor y se disuelve en el agua el KOH. Esta disolución de KOH se vierte sobre el precursor, que se ha introducido ya antes en un matraz de 3 bocas. Este matraz se sumerge parcialmente en un baño de glicerina que se coloca sobre una placa calefactora, la cual proporciona además la agitación necesaria para asegurar una buena mezcla entre el precursor y la disolución.

La agitación del sistema tiene lugar a la temperatura de 85 °C durante 2 h [6]. Para controlar la temperatura se dispone de una de las bocas del matraz un termómetro en contacto con la disolución. En la boca central se coloca un condensador para evitar que se evapore líquido y se espese la disolución. El condensador es refrigerado por un circuito cerrado de agua.

Terminado este proceso, se procede a filtrar la suspensión. Para ello se dispone de un sistema de filtración con vacío compuesto por un embudo Buchner con un papel de filtro correspondiente, un Kitasato, una unión de goma entre ambos elementos y una trompa de vacío en un grifo de laboratorio que se conecta al Kitasato y que provoca el vacío. Para asegurar la instalación es recomendable disponer de un soporte provisto de varilla, nuez y pinzas que sujeten el Kitasato.

Una vez filtrada la totalidad de la suspensión, periodo que puede ser bastante largo si hay mucha cantidad de precursor, se recoge el impregnado en un recipiente de porcelana y se mantiene en la estufa a unos 120 °C durante un día aproximadamente, hasta sequedad [6]; quedando listo el producto para el proceso de carbonización.

Tratamientos térmicos

Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo en un reactor de acero que está provisto de entrada y salida de gases. El reactor se introduce en el horno, que se calienta mediante una resistencia eléctrica. Este horno también tiene forma cilíndrica y está taladrado para la entrada del termopar, que se conecta al controlador de temperatura. El recipiente con la muestra queda por lo tanto rodeado por las resistencias del horno hasta la altura de la salida de gases, que sirve como tope en la altura del calentamiento.

La salida de humos se conecta con otra goma a un frasco lavador, donde una pequeña cantidad de agua permite observar un burbujeo que indica que el gas circula correctamente por la instalación. Los gases se conducen desde el frasco al exterior por otro tubo de goma.

En todos los casos, la velocidad de calentamiento ha sido de 10 °C/min y, una vez alcanzada la máxima temperatura, la carbonización se lleva a cabo en régimen isotérmico durante 2 h. Transcurrido este tiempo, se deja enfriar el sistema hasta temperatura ambiente, sin sacar el recipiente con la muestra del horno hasta que la temperatura no es inferior a 90 °C, momento en el que también se corta la corriente de gas inerte.

Para controlar el flujo de nitrógeno, se dispone de un manómetro (reductor de presión) en la cabeza de la botella del gas. Junto al manómetro se dispone un rotámetro que se revisa con frecuencia y

en su caso se corrigen posibles desajustes en el caudal. El caudal suministrado en todos los experimentos a la instalación ha sido de 80 mL/min. Hay que prestar especial atención al tubo de la salida de los gases del recipiente, donde es muy frecuente la formación de costras de carbonilla que puede obstruir el conducto o al menos dificultar el paso del gas.

El lavado se realiza para eliminar el KOH aún remanente, tal vez en una cantidad considerable, en el producto resultante. Con dichas miras se efectúa el lavado de éste con un ácido. En la operación se siguió el método utilizado por Lozano-Castelló y col. [7]. En términos generales, consiste en mantener en contacto el carbonizado con una disolución de HCl 5,0 M previamente preparada en agitación continua del sistema. Al añadir poco a poco el carbonizado se desprende un vapor de olor desagradable, por lo que conviene llevar a cabo esta operación en una campana extractora de gases. Finalmente se termina por añadir toda la disolución y se mantiene la agitación 30 min. Con esta forma de proceder se consigue mojar todo el carbonizado desde el primer instante. Transcurrido dicho tiempo, se filtra en un sistema de vacío. Al producto filtrado que queda se le añade continuamente agua destilada para eliminar el exceso del ácido hasta conseguir que el agua de filtrado tenga un pH comprendido entre 6 y 7.

Terminado el lavado, se pone el sólido en un vidrio de reloj, el cual se introduce en la estufa, donde se mantiene a 120 °C durante unas 12 h. Finalmente, una vez que se ha enfriado en un desecador, se pesa el sólido y se guarda en un frasco debidamente etiquetado.

Caracterización textural

La adsorción física de gases a bajas temperaturas es la técnica más utilizada en la caracterización de sólidos porosos. Como adsorbato suele emplearse nitrógeno. Las moléculas de nitrógeno a baja temperatura tienden a formar una monocapa sobre la superficie de un sólido poroso, que depende únicamente del tamaño de la molécula de N₂, disponiéndose tan adyacentemente unas moléculas de otras como sea posible e independientemente de la estructura atómica del sustrato. El experimento se lleva a cabo midiendo la cantidad adsorbida de N₂ a -196 °C sobre una muestra, en función de la presión de N₂ que hay en el sistema. Tras medir la isoterma de adsorción de N₂, se puede estimar la superficie BET, que es el parámetro utilizado como criterio de calidad del carbón activado. A partir de la isoterma, simplemente leyendo el volumen adsorbido a dos valores de P/P₀, se pueden obtener también los volúmenes de microporos y mesoporos de cada muestra. Otro método, seguramente el más utilizado, para calcular el volumen de microporos consiste en la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich [8] a la isoterma de adsorción.

Resultados y Discusión

Preparación de carbón activado

En total se prepararon dos series de carbón activado variando la temperatura de carbonización y la proporción de KOH/SV en la mezcla de impregnación. La nomenclatura asignada a las muestras es S4-T y SP-800, donde T representa la temperatura de carbonización en °C (400-800 °C) y P la proporción de KOH (1-5) en la citada mezcla. Por ejemplo, la muestra S4-600 se preparó impregnando SV con KOH en la proporción 4:1 (g KOH:g sarmientos) y carbonizando a 600 °C.

Hay distintos pasos en los que hay pérdida de producto. Por tanto, es muy importante obtener el rendimiento asociado a cada uno de dichos pasos así como el rendimiento global del proceso, sobre todo si pretendemos que nuestro trabajo tenga algún día una aplicación a gran escala, lo que implicaría una optimización del proceso en base a este parámetro. Debido a ello, en el presente trabajo se han obtenido los valores del rendimiento correspondientes al proceso de impregnación de SV: Rendimiento (%) = (masa de impregnado seco/masa de precursor) x 100, a la carbonización y lavado: Rendimiento (%) = (masa carbón activado/masa precursor impregnado) x 100, y también el rendimiento global del proceso: Rendimiento (%) = (masa de carbón activado/masa de precursor) x 100. Los valores obtenidos para estos rendimientos se han recopilado en la Tabla 1.

Los valores del rendimiento muestran que el cambio que se produce en la masa de muestra como consecuencia de la impregnación de SV depende notablemente de la composición de la mezcla de impregnación. La masa aumenta a medida que lo hace la cantidad de KOH presente en esta mezcla. Para S1-800, sin embargo, disminuye de forma importante la masa (≈ 22 %) respecto a la cantidad inicial de

SV (100 %). Ello es imputable a la pérdida que se produce de producto impregnado como consecuencia de las operaciones de filtrado y secado, que son necesarias después de la impregnación.

El rendimiento del proceso de activación de SV y lavado del producto resultante es en general muy bajo, variando entre 2,9 (S4-800)-5,0 % (S4-400) y entre 3,2 (S5-800)-11,5 % (S1-800) para los carbones S4-T y SP-800, respectivamente. Además, el rendimiento depende de la temperatura de carbonización y de la proporción de KOH y SV en la mezcla de impregnación, siendo su variación mayor en el caso de los carbones SP-800. Para los carbones S4-T, la disminución del rendimiento es más importante a 800 °C. Los valores del rendimiento global siguen la misma pauta de variación.

Es evidente que, utilizando SV, el KOH es un agente químico muy agresivo, que origina una gran disminución en la masa de muestra. Desde el punto de vista del posible interés práctico de los resultados obtenidos, por tanto, el bajo rendimiento del proceso podría ser un inconveniente serio, con independencia de las propiedades texturales que puedan tener los carbones activados preparados por estos métodos.

Tabla 1. Preparación de carbón activado. Valores de rendimientos.

Muestra	Impregnación	Activación-lavado	Global
S4-400	146,4	5,0	7,3
S4-500	“	4,4	6,4
S4-600	“	4,3	6,3
S4-700	“	4,4	6,4
S4-800	“	2,9	4,2
S1-800	78,0	11,5	9,0
S2-800	110,6	5,6	6,2
S3-800	136,4	3,9	5,3
S5-800	162,6	3,2	5,2

Propiedades texturales

Las isothermas de adsorción medidas para los carbones S4-T (Fig. 1) son típicas del tipo 1 de la clasificación de BDDT [9]. Esta forma de isoterma suele asociarse con la presencia de poros estrechos (microporos) en el adsorbente. Por otra parte, el aumento de la adsorción a valores de $P/P^0 \approx 1$ suele relacionarse con la adsorción en los mesoporos.

De acuerdo con la interpretación anterior de la isoterma, es obvio que los carbones activados preparados a partir de SV variando la temperatura de carbonización son todos ellos sólidos esencialmente microporosos. Ahora bien, el contenido de poros de este tipo en el carbón depende de la temperatura (Tabla 2).

Mientras que S4-400 es un carbón con un escaso desarrollo de la microporosidad, S4-800 posee un volumen elevado de microporos. La posición relativa de las distintas isothermas de adsorción, simplemente, da una idea del contenido de microporos en los carbones. La forma de la isoterma proporciona además información sobre la distribución de porosidad en las zonas de los microporos. Así, su codo indica que el carbón que posee un espectro más amplio de microporos es S4-800, a diferencia de S4-500 y S4-600 que sólo han de contener microporos estrechos. Si nos referimos ahora a los mesoporos, las isothermas de adsorción revelan que todos los carbones activados pertenecientes a esta serie poseen un cierto volumen de mesoporos. Es de destacar el hecho de que V_{me} sea también bastante más alto para S4-800. A la vista de estos datos se puede concluir que a partir de SV se puede preparar carbón activado con unas buenas propiedades texturales. Así, en bibliografía específica consultada al respecto se indica que valores típicos de superficies BET varían entre 400 y 1500 m^2/g [1]. Para distintos carbones activados, el volumen de microporos suele ser de 0,15-0,50 cm^3/g y de los mesoporos de 0,02-0,10 cm^3/g [2].

Figura 1. Isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C. Carbones de la serie S4-T.

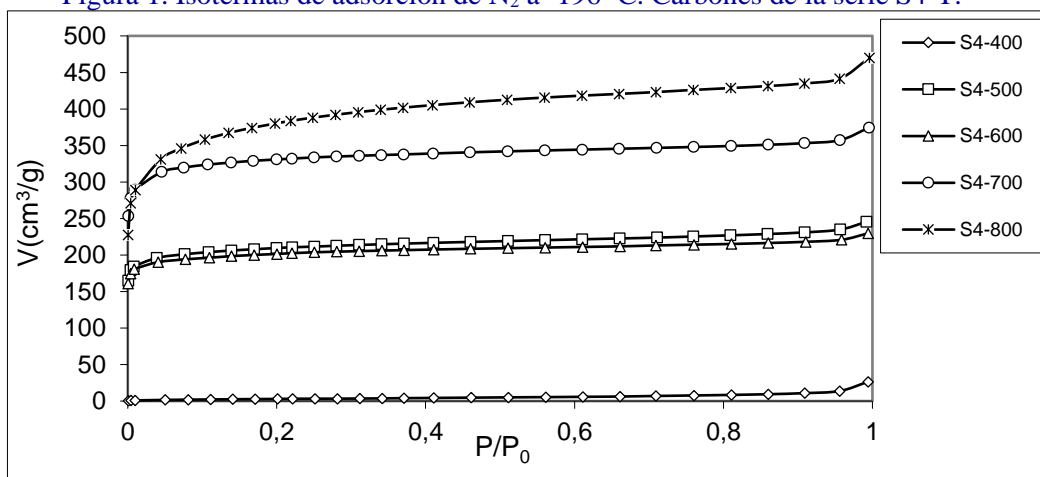
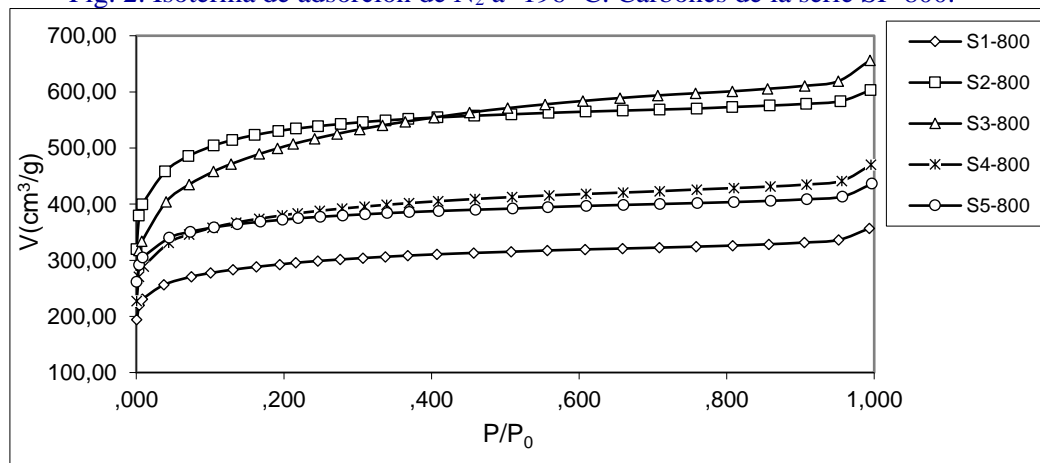


Tabla 2. Datos texturales. Carbones de la serie S4-T.

Muestra	$S_{BET}(m^2/g)$	$V_{mi}(cm^3/g)$	$V_{me}(cm^3/g)$	$W_0(cm^3/g)$
S4-400	11	0,003	0,018	0,004
S4-500	622	0,315	0,048	0,322
S4-600	596	0,304	0,038	0,309
S4-700	976	0,501	0,052	0,518
S4-800	1170	0,554	0,129	0,588

Fig. 2. Isotherma de adsorción de N₂ a -196 °C. Carbones de la serie SP-800.



De los resultados anteriores, y a modo de resumen, cabría destacar el escaso desarrollo de la textura porosa en S4-400, el desarrollo textural tan parecido en S4-500 y S4-600, y el mayor desarrollo de la textura porosa en S4-800. Ello está de acuerdo con los resultados publicados con anterioridad [10], los cuales indican que, activando precursores lignocelulósicos con KOH, los mejores resultados se obtienen a las temperaturas más altas.

Las isotermas de adsorción determinadas para la serie SP-800 también pertenecen al tipo 1 de la citada clasificación de BDDT. Los carbones son por tanto sólidos principalmente microporosos. Además, poseen un volumen sustancial de mesoporos. La distribución de porosidad en la zona de los microporos es bastante más ancha en el caso de estos carbones activados que cuando se trata de los productos de la serie S4-T.

A la vista de la posición relativa de las isotermas se deduce que la proporción KOH y SV en la mezcla de impregnación tiene una gran influencia sobre el grado de desarrollo textural alcanzado en el producto activado (Tabla 3).

Dicho desarrollo es mucho mejor para S2-800 y S3-800 que para S1-800 y empeora bastante para S4-800 y S5-800, en cuyo caso es parecido. Incluso S1-800 posee ya un buen desarrollo del área superficial y la porosidad. Para este producto S_{BET} es 871 m²/g, V_{mi} es 0,429 cm³/g y V_{me} es 0,091 cm³/g. Por tanto, un aumento en la proporción de KOH no siempre conduce a un sólido poroso con mejores propiedades texturales. Ello indica que en la preparación de carbón activado, aun cuando se tuviera que calentar a altas temperaturas, no sería necesario utilizar un gran cantidad del agente activante, lo cual es interesante desde el punto de vista de la economía del proceso.

Tabla 3. Datos texturales. Carbones de la serie SP-800.

Muestra	$S_{BET}(m^2/g)$	$V_{mi}(cm^3/g)$	$V_{me}(cm^3/g)$	$W_0(cm^3/g)$
S1-800	871	0,429	0,091	0,444
S2-800	1616	0,780	0,122	0,821
S3-800	1612	0,709	0,249	0,758
S4-800	1170	0,554	0,129	0,588
S5-800	1119	0,555	0,085	0,588

Agradecimientos

Los componentes de grupo de investigación están muy agradecidos al MCYT por el apoyo económico recibido en el proyecto BQU2002-03600.

Bibliografía

- [1] R. C. Bansal, J.-B. Donnet, F. Stoeckli, Active Carbon, Marcel Dekker, Nueva York (1988).
- [2] J. T. Cookson, En: Carbon Adsorption Handbook (Eds. P. N. Cheremisinoff, F. Ellerbusch), Ann Arbor Sci., Ann Arbor, Michigan (1978).
- [3] H. Jankowska, A. Swiatkowski, J. Choma, Active Carbon, Ellis Horwood, Nueva York (1991).
- [4] C. Corcho-Corral, M. Olivares-Marín, E. Valdés-Sánchez, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano, J. Agr. Food. Chem. 53, 644-650 (2005).
- [5] E. Valdés-Sánchez, M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano, V. Del Prete, E. García-Moruno, Enólogos 35, 46-50 (2005).
- [6] W. T. Tsai, C. Y. Chang, S. L. Lee, Bioresource Technol. 64, 211-217 (1998).
- [7] D. Lozano-Castelló, M. A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Carbon 39, 741-749 (2001).
- [8] M. M. Dubinin, Progres in Surface and Membrane Science (Eds. M. D. Danielli, M.D. Rosenberg, D. A. Cadenhead) Vol 9 pg. 1, Academic Press, Nueva York (1975).
- [9] S. Brunauer, L. S. Deming, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 62, 1723 (1940).
- [10] H. Hwan-Oh, C. Rae-Park, Fuel 81, 327-336 (2002).

DESINFECCIÓN QUÍMICA DE LA SOLUCION RECIRCULANTE: EFECTOS DE LA APLICACIÓN DE CLORO SOBRE UN CULTIVO DE LECHUGA

Premuzic, Zdenka⁽²⁾; Palmucci, Hemilse E. ⁽¹⁾; Tamborenea, Juan⁽³⁾ ; Nakama, Martin⁽⁴⁾

(1) Cátedra de Fitopatología; (2) Cátedra de Química Analítica; (3) Investigador alumno. Facultad de Agronomía de la Universidad de Buenos Aires (FAUBA) Av. San Martín 4453. Capital Federal (1416). (4) Instituto de Floricultura –INTA-CASTELAR. De los Reseros y Las Cabañas s/n- CP 1712. Castelar. PROYECTO UBACyT G076. premuzic@agro.uba.ar.

Effect of drinkable water chlorination on lettuce crops

Abstract

*A disinfection by chlorination was applied to the solution of a soilless closed system of *Lactuca sativa*: varieties Gallega and Mantecosa to study the incidence of the supply of different doses of chlorine on the production (fresh weight and dry matter), quality (nitrates, Vitamin C and nitrogen contents) and phytotoxicity of lettuce (chlorosis), regarding to the chemical properties of the solution (pH, electric conductivity and chlorides). Four treatments were applied: 0.55; 5.5 and 11 mg/L of chlorine and a control without chlorine supply. The 11 mg/L dose of chlorine produced a decrease of the production, clearly shown in variety Gallega that presented a 40% lower fresh weight / plant regarding to the control. Both varieties presented high contents of nitrates. Gallega presented the larger maximum values (2920- 8158 mg/kg) and only showed values under them limits of permission (CEE) with 0.55 and 5.5 mg/L of chlorine supply. Mantecosa presented lower maximum values (3787- 5291 mg/kg), although with all the values above the permission limits (CEE). The contents of nitrogen for both varieties exceeded in all the treatments the levels of sufficiency, this fact was related to the high nitrogen supply from the fertirrigation and contributed with the high nitrate contents. Var. Gallega presented larger contents of Vitamin C (19.3-28 mg/100g) than Mantecosa (15.3-19.98 mg/100g). Both varieties presented a negative correlation between the contents of vitamin C with the fresh weight of plants and a positive correlation with the dry matter production. For any of the varieties the supply of chlorine produced modifications of pH or electrical conductivity out of the recommended range for the specie. Both varieties presented larger chloride content in the solution with the 11 mg/L supply of chlorine, although not surpassing the toxicity levels of the specie. For both varieties the supply with 0.55 mg/L chlorine produced the largest fresh weight and vitamin C contents and lower nitrate contents and toxicity symptoms (chlorosis), while the 11 mg/L chlorine dose resulted in a greater chlorosis and necrosis of leaves, diminishing the commercial quality of the plants.*

Keywords: *Lactuca sativa*; chloride; Nitrate; vitamin C; phytotoxicity.

Introducción

A nivel mundial, existe una fuerte presión legislativa ambiental que obliga a los productores a tomar medidas que contribuyan a una agricultura sustentable y competitiva. Los sistemas de cultivo sin suelo cerrados son considerados como una estrategia de producción alternativa que posibilita un mejor uso de los recursos agua (20- 30 %) y nutrientes (25 y el 45 %) acompañada de una menor contaminación ambiental por los lixiviados de los fertilizantes (www.infoagro.com/abonos/9917.asp). Dentro de las desventajas se encuentran la demanda de agua de calidad superior y el riesgo de la rápida dispersión de patógenos de las raíces por la solución nutritiva. Existen distintos métodos (culturales, físicos, biológicos y químicos) para reducir o eliminar los microorganismos o potenciales patógenos presentes en la solución nutritiva (Van Os, 2000; Van Os y Postma, 2000; Van Os et al., 2001). La cloración constituye un método químico de bajo costo y fácil aplicación. El ácido hipocloroso posee poder oxidante y se lo llama cloro activo. El cloro es una sustancia oxidante capaz de impedir el desarrollo de organismos patógenos, pero aplicado en dosis elevadas pueden originar daños en el cultivo, siendo necesario establecer las dosis óptimas eficaces para cada especie y el momento de aplicación para controlar los diferentes microorganismos patógenos sin ocasionar daños a las plantas ni producir efectos indeseables en su productividad y calidad.

Con el objetivo determinar la dosis óptima de cloro asociada con una mejor producción, calidad y una menor toxicidad en plantas de *Lactuca sativa*, fue llevado a cabo un ensayo en las instalaciones de Instituto de Floricultura del INTA-CASTELAR.

Materiales y Métodos

El cultivo fue desarrollado bajo cubierta sobre bancales de madera con canaletas de chapa galvanizada cubiertas con polietileno negro. Se ubicaron 10 macetas, con perlita como sustrato, por cada canaleta, con una planta por maceta y su correspondiente pico de riego. El riego fue con solución *Enshi* (CETTEFFHO, pH: 6.58; CE: 0.016 dS/m y Cl: 0.56 meq/L), preparada con agua proveniente de ósmosis inversa. Las canaletas presentaban una pendiente de 5 % en uno de sus extremos para recolectar el lixiviado que era conducido hacia el tanque de almacenaje de la solución nutritiva. Se emplearon las var. *Mantecosa* y *Gallega*. Para la preparación de la solución madre de cloro se utilizaron 10 L de agua proveniente de ósmosis y se colocaron 100 mL de hipoclorito de sodio, con esta solución fueron preparadas las dosis para cada tratamiento. Fueron aplicados cuatro tratamientos (Tabla 1).

En la solución nutritiva recirculante se efectuaron controles de conductividad (conductímetro), pH (peachímetro) y cloruros (volumetría de precipitación), reponiéndose el volumen de solución nutritiva consumido y las correspondientes dosis de cloro y fertilizante, complementando las mediciones con observaciones del material vegetal (sanidad y fototoxicidad). La producción fue evaluada como peso fresco de la parte aérea y producción de materia seca. Los efectos sobre la calidad fueron cuantificados: Vitamina C, (Método AOAC, 1980); nitratos (Colorimetría), nitrógeno (Kjeldahl). El diseño experimental fue totalmente aleatorizado con macetas como unidades experimentales, con 20 repeticiones para cada tratamiento. Los resultados fueron analizados estadísticamente por medio de un ANOVA y en caso de diferencias significativas ($p \leq 0.05$) por comparación de medias (LSD) utilizando el programa SPSS (Field, 2000).

Tabla 1: Tratamientos de cloración de la solución recirculante

Tratamientos	Cloro	mL/ solución madre/ L agua
Control	sin	
1	0.55 ppm	<u>1</u>
2	5.5 ppm	<u>10</u>
3	11 ppm	<u>20</u>

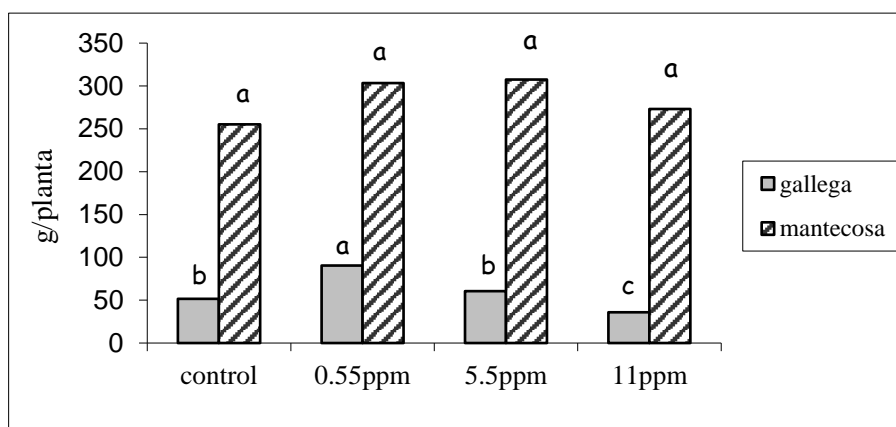
Resultados y Discusión

El peso fresco de ambas variedades evidenció diferencias de magnitud y respuesta respecto de los tratamientos de cloración. *Gallega* presentó pesos frescos 13-33 % menores a los pesos frescos de *Mantecosa*. La dosis de 11 ppm cloro afectó la producción en *Gallega*, donde se observó una correlación negativa entre la producción de materia fresca y la adición de cloro, no afectando la producción de materia fresca en *Mantecosa*. (Gráfico 1).

No se presentaron diferencias significativas entre tratamientos para la producción de materia seca. *Gallega* (6,1-7,9 %) mostró valores 1.5 % mayores respecto de *Mantecosa* (5,5-6,3 %), lo cual se relaciona con las distintas características de ambas variedades.

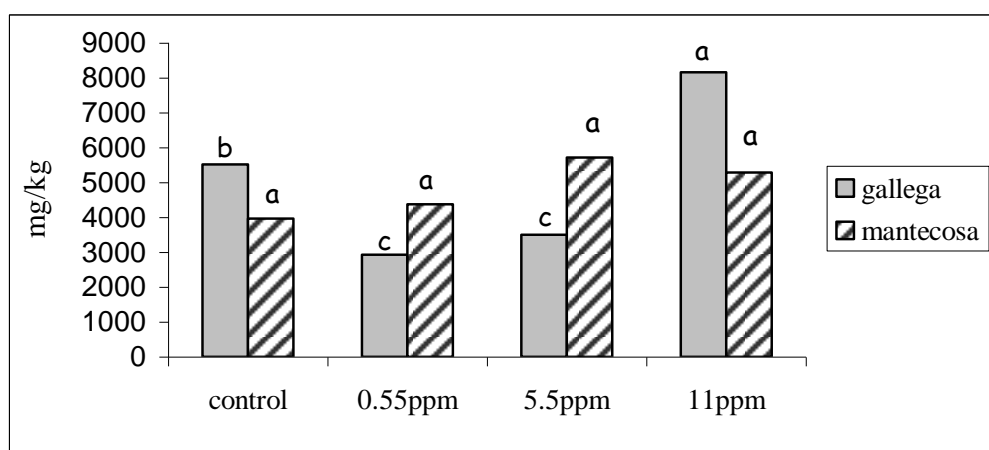
Ambas variedades presentaron altos contenidos de nitratos (Gráfico 2). *Gallega* alcanzó los mayores valores, con cifras por debajo de los 3500 mg/kg de permisión de la legislación Europea (*Gazzetta Ufficiale*, 1995), con 0.55 y 5.5 ppm de cloro. La menor cantidad de nitratos en estos tratamientos podría deberse a un mayor peso fresco, por un efecto de dilución y al mayor contenido de cloruros, respecto del control, antagónicos con los nitratos (Behr y Wiebe, 1992). Los mayores niveles de nitratos en *Gallega* también estarían relacionados con las condiciones ambientales, particularmente con la luz o radiación (Blom-Zandstra, 1990), ya que esta variedad fue cosechada 30 días antes que *Mantecosa*. *Mantecosa* presentó todos los valores por encima de los permitidos (*Gazzetta Ufficiale*, 1995). Los altos valores de nitratos para ambas variedades podrían deberse a una alta dosis en la fertilización Nitrogenada (Rincón Sánchez et al., 2002), así como a la relación $\text{NO}_3:\text{NH}_4$ en la solución nutritiva (Van Der Boon et al., 1990), resultante de las reposiciones de nutrientes en la solución recirculante. Los nitratos se correlacionaron negativamente con el peso fresco en ambas variedades.

Gráfico 1: Peso Fresco de *Lactuca sativa* (var. Gallega y Mantecosa).



Las barras representan los valores promedio de 20 repeticiones por tratamiento. Letras distintas indican diferencias significativas (LSD, $p \leq 0.05$).

Gráfico 2: Contenido de nitratos en *Lactuca sativa* var. Gallega y Mantecosa.



Las barras representan los valores promedio de 20 repeticiones por tratamiento. Letras distintas indican diferencias significativas (LSD, $p \leq 0.05$).

No se observaron diferencias para los contenidos de vitamina C entre tratamientos. *Gallega* exhibió contenidos de Vitamina C (19,35-31,58 mg/100 g) mayores que *Mantecosa* (15,23-19,98 mg/100 g), debido al menor tamaño de las plantas y al mayor peso seco de la variedad *Gallega*, presentando además el contenido de vitamina C una correlación negativa con el contenido de nitratos y con la concentración de cloruros en la solución nutritiva. Los contenidos de vitamina C de ambas variedades presentaron correlaciones asociadas a la presencia de la luz: una correlación negativa con el peso fresco (Drews et al., 1997) debido que la vitamina C ve favorecida su síntesis en presencia de luz y un mayor rendimiento está relacionado con una mayor producción de biomasa y un mayor peso fresco, una mayor cantidad de hojas y un mayor efecto de sombreado y una correlación positiva con la materia seca (Blom-Zandstra et al., 1985), debido a la incidencia de la luz sobre la fotosíntesis y una mayor presencia de carbohidratos y por lo tanto una mayor producción de materia seca.

Los contenidos de nitrógeno de ambas variedades (3,83-4,6%) fueron similares, en *Mantecosa*, a pesar de no haber diferencias entre tratamientos el menor contenido de nitrógeno se encontró con 11

mg/kg de cloro. Los contenidos de nitrógeno fueron para todos los casos superiores a los de suficiencia (Hochmut, 1994), lo cual estaría relacionado con el alto aporte de N proveniente de la fertilización.

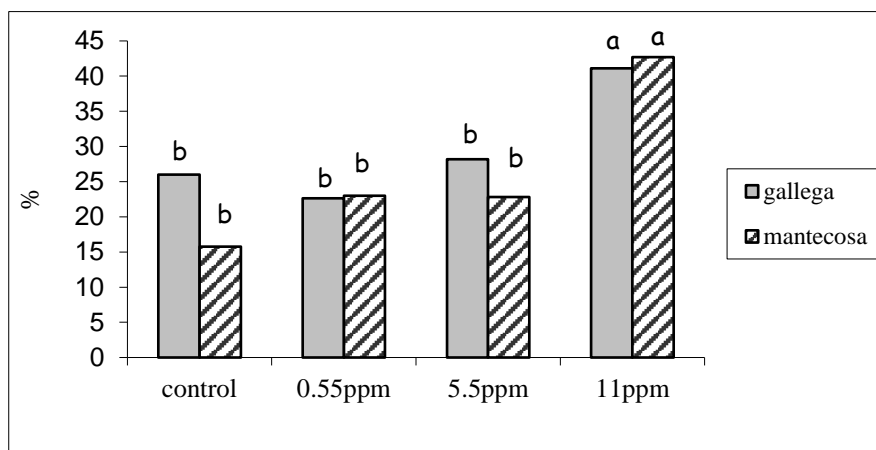
La fitotoxicidad medida como daños en hojas (Gráfico) 3 fue correlacionada positivamente con la presencia de mayores dosis de cloro aplicadas para ambas variedades.

Para ambas variedades se presentó un aumento del pH de la solución recirculante ante el agregado de dosis crecientes de cloro, aunque este aumento sólo fue significativo en la variedad *Mantecosa* para el tratamiento de 11 mg/kg respecto del control y el de 0.55 mg/kg. Para ninguna de las variedades el a agregado de Cl implicó una modificación de pH fuera de los rangos recomendados para la especie

La conductividad eléctrica fue mayor en la variedad *Mantecosa* (Tabla 3) y se correlacionó negativamente con el pH que para ambas variedades mantuvo rangos adecuados para la especie.

El contenido de cloruros para ambas variedades (Gráfico 4) fue mayor con la dosis de 11 mg/kg los valores fueron inferiores a los citados como tóxicos (Reed, 1996)

Gráfico 3: Hojas Dañadas en variedades de Gallega y Mantecosa de *Lactuca sativa*.



Las barras representan los valores promedio de 20 repeticiones por tratamiento. Letras distintas indican diferencias significativas (LSD, $p \leq 0.05$)

Tabla 2. pH de la solución nutritiva.

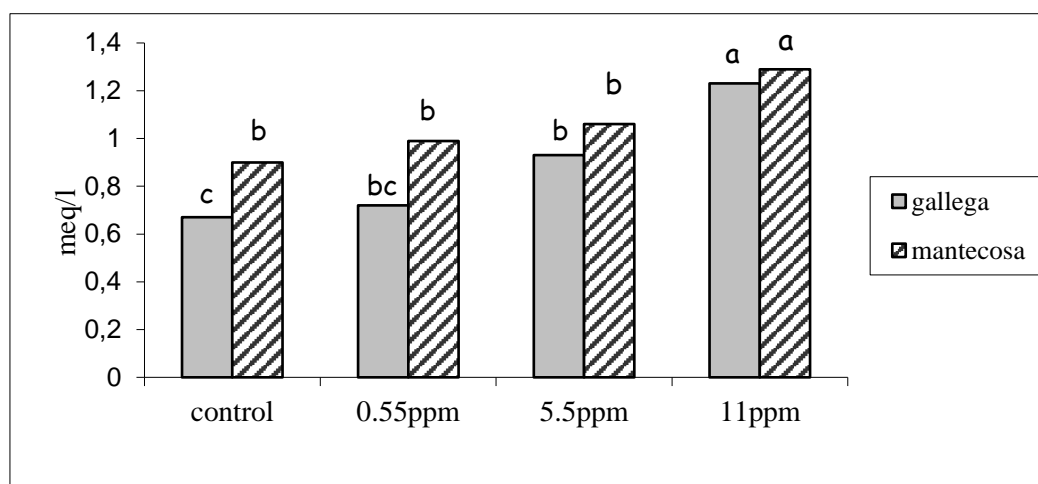
Tratamientos de cloro (ppm)	<i>Gallega</i>	<i>Mantecosa</i>
Control	6.06 ± 0.49 a	5.36 ± 0.70 b
0.55 ppm	6.24 ± 0.28 a	5.72 ± 0.81 b
5.5 ppm	6.32 ± 0.20 a	5.91 ± 0.74 ab
11 ppm	6.37 ± 0.21 a	6.14 ± 0.52 a

Tabla 3 Conductividad eléctrica de la solución recirculante

Tratamientos de cloro (ppm)	<i>Gallega</i>	<i>Mantecosa</i>
Control	2.13 ± 0.06 a	2.62 ± 0.23 ab
0.55 ppm	1.94 ± 0.13 a	2.62 ± 0.44 ab
5.5 ppm	1.95 ± 0.21 a	2.67 ± 0.45 a
11 ppm	2.07 ± 0.09 a	2.41 ± 0.48 b

Valores promedio + desviación standard de 20 repeticiones por tratamiento. Letras distintas indican diferencias significativas (LSD, $p \leq 0.05$).

Gráfico 4: Contenido de cloruros de la solución recirculante



Las barras representan los valores promedio de 20 repeticiones por tratamiento. Letras distintas indican diferencias significativas (LSD, $p \leq 0.05$)

Conclusiones

Se puede concluir que la dosis de 11 ppm provocó una disminución en el peso fresco de las plantas y por lo tanto una disminución en el rendimiento del cultivo, esto se vio claramente en el cultivo de la variedad *Gallega* donde el peso, en este tratamiento, fue un 40 % inferior al tratamiento control. Ambas variedades con 0.55 ppm de cloro presentaron los mayores pesos frescos, los menores contenidos de nitratos y mayores contenidos de Vitamina C acompañados con menores síntomas de fitotoxicidad señalando dicha dosis como la óptima para la especie. Se pudo ver que la dosis de cloro de 11 ppm provocó una mayor cantidad de hojas cloróticas y necróticas, disminuyendo de esta manera la calidad comercial de las plantas.

Referencias

- AOAC. Association of Analytical Chemists. 1980. Official Methods of Analysis-Behr, U. and Wiebe, H. J. 1992. Relation between photosynthesis and nitrate content of lettuce cultivars. *Scientia Horticulturae*. 49: 175-179.
- Blom- Zandra, M.; Lampe, J. 1985. The role of nitrate in the osmoregulation of lettuce (*Lactuca sativa*) grown at different light intensities. *Journal of Experimental Botany*, 39: 1043-1052.,
- Blom- Zandra-M 1990. Manuring. Nitrate accumulation in vegetables. Four alternatives which can lead to lower contents. *Groenten-en-Fruit*.45(36):18-19.
- Drews, M.; Schonhof, I. y Krumbein, A. 1997. Contents of minerals, vitamins and sugars in Iceberg lettuce (*Lactuca sativa* var. Capitat). Grown in greenhouse Dependent on cultivar and development stage. *Gartenbauwissenschaft*. 62 (2) :65-72.
- Field, A. 2000. SPSS C8057 Research Methods Contrast and post Hoc Tests.
- Gazzetta Uffic. dell'Aliment. Umana, 1992. 26ª ser. Com. Lussem. ISBN92-826-3465-5.
- Hochmuth, G.; Secker, I. y Jones, R. 1994. N requirements of crisphead lettuce grown with drip irrigation on polyethylene mulched beds. 25 th National Agricultural Plastics Congress. Proceedings of Conference, Lexington, KY, USA: pp: 96-100.
- Reed, D.W. M, 1999. Agua, sustratos y nutrición en los cultivos de flores bajo invernadero. Ed. Horti-Tecnia Ltda., Bogotá, Colombia. Pág.31-42
- Rincón Sánchez, L.; Pérez Crespo, A.; Pellicer Botía, C., Sáez Sironi, J.; Abadía Sánchez, A.2002. Influencia de la fertilización nitrogenada en la absorción de nitrógeno y acumulación de nitratos en la lechuga iceberg. *Invest. Agr.: Prod. Prot. Veg* 17(2): 303-318.
- Van Der Boon, J.; Steenhuizen, J. W. Y Steingrover. E. G. 1990. Growth and nitrate concentration of lettuce as affected by total nitrogen and chloride concentration, NH_4/NO_3 ratio and temperature of the recirculating nutrient solution. *J. Horticultural Science*. 65: 309-321.

- Van Os, E. A., 2000. New Developments in recirculation systems and disinfection methods for greenhouse crops. The 15th Workshop on Agricultural Structures and ACESYS (Automation, Culture, Environment & System). IV Conference. December 4-5. Tsukuba, Ibaraki, Japan. Pp. 81-91.
- Van Os, E.A and Postma, J. 2000. Prevention of root diseases in closed soilless growing systems by microbial optimisation and slow sand filtration. Proc. IS Chemical and Non- Chemical. Soil and substrate disinfestation. Eds. M.L. Gullino, J. Katan, A. Matta. Acta Horticulturae 532. Pp. 97-102. www.infoagro.com/abonos/9917asp. Magán Cañadas, J.J. Sistemas de cultivo en sustrato: a solución perdida y con recirculación del lixiviado. Estación Experimental Las Palmerillas, Caja Rural de Almería. Cultivos sin suelo II. Curso Superior de Especialización. Pág. 173-205.

ASPECTOS QUÍMICOS DE SOLOS DEGRADADOS APÓS RECOBRIMENTO COM “TOP SOIL”

A.I. Ribeiro², R. M. Longo¹, W.J. Melo¹ y G.M.P. Melo²

¹UNESP/Jaboticabal, Via de acesso Prof. Paulo Donato Castellane, Km 5, Jaboticabal, Sao Paulo, (Brasil)
<rmlongo@uol.com.br> <wjmelo@fcav.unesp.br>

²FEAGRI/UNICAMP. admilson@agr.unicamp.br.

Introdução

A perda de matéria orgânica constitui um dos principais problemas da recuperação de áreas degradadas no Brasil. O armazenamento e reutilização da camada fértil do solo (“*Topsoil*”) produzem excelentes resultados, porém a maioria das mineradoras considera essa técnica dispendiosa e difícil, em virtude da pouca profundidade dessa camada nos solos tropicais ou da acentuada declividade do solo em muitas minas. O plantio de leguminosas arbóreas de rápido crescimento, capazes de formar uma rápida cobertura vegetal tem se mostrado uma prática bastante interessante. A maioria dessas espécies, abundantes e diversificadas no Brasil, produz grandes quantidades de biomassa e seu aporte de matéria orgânica folhosa contribui significativamente ao incremento de carbono e nutrientes ao solo.

Outro aspecto de grande importância a ser considerado na recuperação de áreas degradadas pela mineração relaciona-se as características físicas dos solos. De acordo com Silva & Ribeiro (1992) mesmo com o uso de fertilizantes, variedades adaptadas e controle de pragas e doenças, boas produtividades não serão atingidas se houver degradação das características físicas do solo. Segundo Manfredini (1984) a estrutura do solo desempenha um papel fundamental nas relações entre a fase sólida, líquida e gasosa, com marcada influência nos processos pedogenéticos e na potencialidade agrícola. Sendo muito dinâmica, a estrutura pode ser alterada em resposta a mudanças nas atividades biológicas causadas pelas práticas de manejo do solo, refletindo em aumentos nos valores de densidade do solo, evidenciando sua compactação e uma diminuição da porosidade e redução da infiltração.

Assim o presente trabalho teve por objetivo avaliar o efeito da colocação de “*Topsoil*” na condição química das áreas degradadas pela mineração de estanho na Floresta Amazônica. Este trabalho corresponde ao estágio preliminar de análise de técnicas e estratégias a serem aplicadas na revegetação de outras áreas.

Material e Métodos

O trabalho foi executado na Floresta Nacional do Jamari, administrada pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Minerais Renováveis - IBAMA está situada a 90 Km da cidade de Porto Velho, RO/Brasil. (Figura 1).

A cobertura vegetal da FLONA é classificada como Floresta Tropical Densa, típica das regiões de terras baixas e do relevo dissecado, e por Floresta Tropical Aberta, típica das sub-regiões dos baixos platôs da Amazônia (Projeto RADAM BRASIL, 1978). Apresenta, portanto, uma vegetação arbórea heterogênea, com um sub-bosque constituído por denso estrato de plântulas. Os solos são predominantemente da classe Latossolo Vermelho-Amarelo álico textura argilosa e Latossolo Amarelo álico textura argilosa, ácida com pH variando de 3,4 a 5,0 (França, 1991).

As avaliações dos locais de plantio foram executadas nas áreas de mineração de cassiterita, onde a recuperação destas, realizadas basicamente através do plantio de espécies florestais. Foi feita ao longo de sete anos não utilizando, porém, uma metodologia científica definida, sendo empregados vários procedimentos sem, contudo, submetê-los a uma avaliação técnica. Portanto, não se tem até o momento, um conhecimento técnico, de qual procedimento contribuiu para uma melhor recuperação das áreas.

Desta forma, este trabalho constitui-se num levantamento preliminar na recuperação das áreas mineradas, partindo de situações já construídas, sem que fossem montados experimentos específicos, e a partir de verificações de parâmetros de solo e de vegetação, pretendeu-se avaliar as possíveis diferenças nas metodologias até então utilizadas, com o objetivo de fornecer subsídios para se determinar estratégias e metodologias futuras para a recuperação das áreas mineradas.

As amostras foram coletadas com o auxílio de um trado, em áreas mineradas que com e sem recobrimento com uma camada fértil de solo (“*Topsoil*”) assim denominadas: Novo Mundo (NM), Serra da Cacimba (SC) e Poço B (PB). localizadas nas coordenadas 20.496.721E e 8.987.202N. Em cada situação descrita foram coletadas 5 amostras compostas, totalizando 25.

A amostragem de solo foi realizada, aproximadamente sete anos após a colocação de “Top soil”. Essas amostras foram retiradas com o auxílio de um trado e acondicionadas em sacos de polietileno; uma vez no laboratório, foram postas ao ar para secagem e passadas em peneira de 2 mm de malha, obtendo-se a terra fina seca ao ar (TFSA), determinando-se: pH (CaCl₂); teor de matéria orgânica por oxidação com dicromato de potássio e por quantificação colorimétrica; fósforo disponível (P) e os teores de potássio (K), cálcio (Ca) e magnésio (Mg), extraídos pela resina de troca iônica, sendo o P quantificado por colorimetria e o K, Ca e Mg por espectrofotometria de absorção atômica; e teor de alumínio (Al) extraído pelo KCl 1N, determinado por titulação ácido-base. Os valores da capacidade de troca de cátions (T) e saturação por bases (V%), foram obtidos por cálculo, além de micronutrientes. Uma descrição detalhada dos métodos analíticos empregados pode ser vista em Raij et al. (1991). As espécies florestais existentes nos terrenos foram avaliadas em relação à altura (m) e diâmetro da base, estando apresentada o valor médio de todas as espécies avaliadas.

As cinco repetições de cada situação estudada foram comparadas pela análise de variância, enquanto a comparação de médias foi feita pelo teste F a 5 % de probabilidade.

Resultados obtidos

Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 1 e foram apresentados para área PoçoB, Novo Mundo e Serra da Cacimba em: área 1 que sofreu o recobrimento com “*Topsoil*” e área 2 que não recebeu.

Os resultados indicaram que as principais diferenças químicas ocorridas entre as situações estudadas foram observadas em relação aos teores de matéria orgânica, altura e diâmetro da base das espécies florestais que se apresentaram superiores nas áreas com recobrimento com “Top soil”. Teores de fósforo e os valores da capacidade de troca catiônica apresentaram-se superiores nas amostras colhidas sob capeamento em duas das situações estudadas (poço B e Novo Mundo). A área denominada de Serra da Cacimba apresentou os menores valores em relação a altura das espécies e não apresentou diferenças significativas em relação ao diâmetro da base das espécies.

Os teores de ferro, H+Al também se apresentaram superiores nas áreas onde ocorreu o recobrimento com “*TopSoil*”.

Aspectos do desenvolvimento da vegetação podem ser observados nas figuras 1 e 2.

O desenvolvimento da vegetação no que concerne a média do diâmetro de base e a altura das espécies levantadas, pode ser observado na figura 3.



Figura 1 – Novo Mundo– Não capeado.



Figura 2– Novo Mundo capeado.

Tabela 1 – Aspectos químicos em áreas com e sem colocação de “Top soil” na Flona do Jamari/Rondônia – Brasil.

		Poço B		Novo Mundo		Serra Cachimba	
		Área 1	Área 2	Área 1	Área 2	Área 1	Área 2
M.O.	mg dm ⁻³	12,3a	7,3b	17,0a	8,5b	13,5a	9,5b
S-SO ₄	mg dm ⁻³	5,5a	31,5b	4,0a	45,0b	26,8a	57,5b
pH	CaCl ₂	3,6a	4,5b	4,2b	4,4b	4,2b	4,3b
P	mg dm ⁻³	3,8a	2,5b	4,0a	2,3b	2,5b	2,3b
K	mmolc dm ⁻³	0,9b	0,7b	1,2a	0,5b	1,3a	0,7a
Ca	mmolc dm ⁻³	2,8b	1,5b	11,5a	1,0b	3,5b	1,0b
Mg	mmolc dm ⁻³	1,5b	1,3b	3,8a	1,0b	1,5b	1,0b
Al	mmolc dm ⁻³	13,8a	1,8b	3,5b	2,0b	5,3b	3,3b
H+Al	mmolc dm ⁻³	50,3a	11,3b	34,8a	14,8b	32,8a	28,0a
SB	mmolc dm ⁻³	4,9a	3,7a	16,4b	2,5a	6,3a	2,7a
T	mmolc dm ⁻³	55,1a	14,9b	51,2a	17,3b	41,8a	30,7a
V	%	8,5a	24,3b	33,3a	15,3b	16,5a	9,0b
B	mg.dm-3	0,2a	0,1b	0,2a	0,2a	0,2a	0,2a
Fe	mg.dm-3	64,0a	2,9b	33,3a	1,8b	17,5a	1,4b
Zn	mg.dm-3	0,9a	0,5a	1,2a	0,2b	0,8a	0,2b
Cu	mg.dm-3	0,7a	0,1b	0,6a	0,1b	0,3b	0,1b
Mn	mg.dm-3	1,7a	0,8a	11,6b	0,8a	3,0a	1,4a
Altura (m)		4,4a	1,9b	10,8a	1,6b	4,2a	2,9b
Diâm. da base (m)		0,6a	0,2b	0,9a	0,3b	0,3b	0,3b

Área 1 – capeada Área 2 – não capeada.

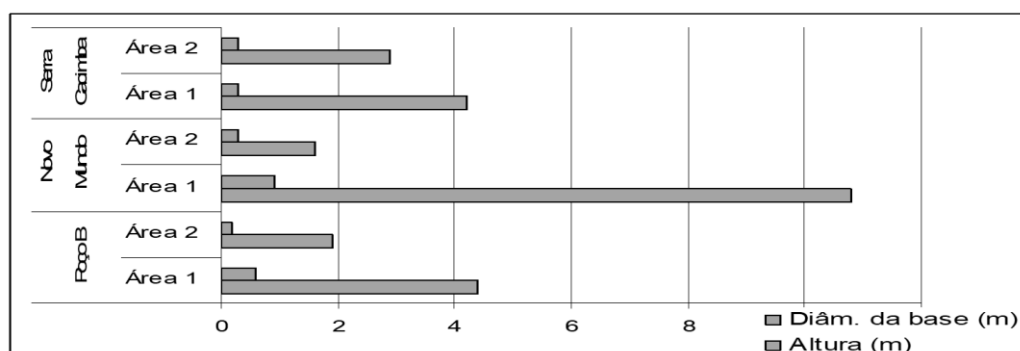


Figura 3 – Crescimento médio das espécies avaliadas.

Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), a Brascan Recuperação Ambiental e ao Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Minerais Renováveis (IBAMA).

Literatura citada

- FRANÇA, J.T. Estudos da sucessão secundária em áreas contíguas a mineração de cassiterita na Floresta Nacional do Jamari-RO. Dissertação de mestrado apresentada a ESALQ/USP. Piracicaba, 1991, 169p.
- MANFREDINI, S., PADOVESE, P.P., OLIVEIRA, J.B. Efeito da composição granulométrica da fração areia no comportamento hídrico de latossolos textura média e areias quartzosas. Ver. Bras. Ci. Solo, Campinas, v.8, n.1, p.13-16. 1984.

- RADAMBRASIL. Folha SC-20. Porto Velho. Rio de Janeiro: Departamento Nacional de Produção Mineral, 1978. 661p. (Levantamento de Recursos Naturais, 16).RAIJ, B. van. Fertilidade do solo e adubação. Piracicaba:Ceres, Potafos, 343p,1991.
- SILVA, M.S.L. e RIBEIRO, M.R. Influência do cultivo contínuo de cana-de-açúcar nas propriedades morfológicas e físicas de solos argilosos de tabuleiro no estado de Alagoas. *Rev. Bras. De Ci. Solo*, Campinas, v.16, n.3, p.397-402, 1992.

BIOFERTILIZANTES: UNA ALTERNATIVA PARA LA FERTILIZACIÓN ORGÁNICA DEL CULTIVO DE LIMÓN PERSA (*Citrus aurantifolia* L.)

María del Carmen Rivera-Cruz¹, Juan Carlos Silva L.² y Edith Hernández N.³

¹Profesor Investigador. *Campus* Tabasco. Colegio de Postgraduados. México. mariari@colpos.mx.

²Estudiante de la Maestría en Producción Agroalimentaria en el Trópico. *Campus* Tabasco. Colegio de Postgraduados. México.

³Investigador Adjunto. Responsable Laboratorio de Química de Suelo y Planta. *Campus* Tabasco. Colegio de Postgraduados. México.

Biofertilizing an alternative for organic fertilizing for persian lemon tree (Citrus aurantifolia L.)

Abstract

The incorporation of fertilizer in soil is an indispensable activity for the increase of the productivity of the cultivation. The generation of a biofertilizer with regional agricultural products and nitrogen assimilating and fixing bacteria is an alternative to maintain nutritional reservations in the soil and to assure the availability of nutrients for the development of the plants. An investigation to formulate a biofertilizer with regional agricultural products [cachaza (residue of the sugar cane industry) and pollinaza (residue of production of chicken)] and native rhizospheric bacteria *Azotobacter* and *Azospirillum* isolated of plants of persian lemon was carried out. A bioessay based on an experiment with factorial arrangement 4x4 and totally random distribution. Soil, cachaza and pollinaza were evaluated (cachaza, cachaza + soil, pollinaza, and pollinaza + soil) and four combinations of consortium of bacterias (without consortium, *Azotobacter*, *Azospirillum*, and consortium *Azospirillum* + *Azotobacter*), in total they were 16 treatments and four repetitions, 48 experimental units. Ammonium (mg kg^{-1} , dw), nitrates (mg kg^{-1} , dw), and total populations of *Azotobacter* (colony former units, CFU) and *Azospirillum* (CFU) were evaluated. The results indicate significant differences among treatments (Tukey, $\alpha=0.05$). The biggest ammonium liberation ($10,664 \text{ mg kg}^{-1}$, dw) it was of the combination cachaza + pollinaza and *Azotobacter* + *Azospirillum* consortium, with a population of 42×10^2 and $13 \times 10^2 \text{ CFU g}^{-1}$ dw, respectively. The nitrate bigger liberation (337.3 mg kg^{-1}) was in treatment with pollinaza inoculated with *Azospirillum* with a total population of $45 \times 10^3 \text{ CFU g}^{-1}$ dw. The application of the biofertilizer formed by cachaza + pollinaza and *Azotobacter* + *Azospirillum* consortium is suggested for the application in commercial plantations of persian lemon.

Key words: ammonium, cachaza, nitrate, *Azotobacter*, *Azospirillum*, pollinaza.

Introducción

La mayor parte del nitrógeno en el suelo se encuentra en forma orgánica (98%). El nitrógeno mineral está representado fundamentalmente por el nítrico y el amoniacal, con mayor proporción de la primera forma (Trocmé y Gras, 1979). El nitrógeno inorgánico es importante porque interviene en el crecimiento y desarrollo de la planta, entra como componente de las proteínas, clorofilas y aminoácidos. El 90% se encuentra en la parte aérea, del cual más del 14% entra en las hojas y el 20% en el fruto (Castaner, 2000). Las necesidades de las plantas y los contenidos de nitrógeno en un suelo son la base para la incorporación de fertilizantes, estos deben ser de tipo orgánico para sentar las bases de un desarrollo sostenible del cultivo. Al respecto, los biofertilizantes definidos como inoculantes microbianos en sustratos (Rao 1982), son una alternativa prometedora para satisfacer la demanda de plantas perennes como son los frutales y acumular en el suelo reservas nutritivas para la futura demanda del cultivo. Los subproductos agrícolas regionales, sometidos a bioaumentación microbiana a través de la inoculación con bacterias de los géneros *Azotobacter* y *Azospirillum*, permiten generar un producto orgánico que con propiedades químicas adecuadas a las necesidades de las plantas, además con impacto positivo al ambiente. El presente trabajo de investigación se realizó para aportar conocimiento acerca de la importancia de las bacterias fijadoras de nitrógeno atmosférico de vida libre de los géneros *Azotobacter* y *Azospirillum* en la liberación de nitratos y amonio en los subproductos agrícolas cachaza y pollinaza. El objetivo fue evaluar *in vitro* la liberación y disponibilidad de amonio y nitratos de los sustratos agrícolas regionales cachaza y gallinaza a partir de inoculación de bacterias rizosféricas de los géneros *Azotobacter* y *Azospirillum*.

Materiales y Métodos

Esta investigación se realizó en el Laboratorio de Microbiología de Suelos del *Campus* Tabasco, México, durante 120 días. Se estableció un experimento factorial completamente al azar con arreglo de factores (4x4), 16 tratamientos con tres repeticiones cada uno, con 48 unidades experimentales. Se probaron cachaza, cachaza + suelo, pollinaza, pollinaza + suelo. Cuatro combinaciones de tipos de consorcio de bacterias: sin bacterias, consorcio de cuatro bacterias del género *Azotobacter*, consorcio de cuatro bacterias del género *Azospirillum* y consorcio de cuatro cepas cada uno de los género *Azotobacter* y *Azospirillum*. Estas bacterias fueron aisladas de la rizosfera de plantaciones comerciales de limón localizadas en el municipio de Huimanguillo, Tabasco, México. En total fueron 16 tratamientos con tres repeticiones cada uno, 48 unidades experimentales. Las variables evaluadas fueron: concentración de amonio (mg kg^{-1}), concentración de nitrato (mg kg^{-1}), poblaciones (UFC) de bacterias de los géneros *Azotobacter* y/o *Azospirillum*. El amonio y nitrato del suelo se extrajeron con KCl 2N, cuantificación por sistema de análisis por inyección de flujos (LASPA-CP, 2005). Las poblaciones de *Azotobacter* y *Azospirillum* se determinaron por el método de cuenta viable por dilución seriada en medios de cultivos específicos. Se realizó análisis de varianza de las medias de los tratamientos. Se aplicó la prueba de medias mediante la prueba de Tukey ($\alpha=0.05$) (SAS, 1989).

Resultados y Discusión

Amonio y nitrato en biofertilizante

Los contenidos promedio de amonio y nitrato en los 16 tratamientos evaluados registraron diferencias estadísticas significativas (Cuadro 1) entre tratamientos (Tukey, $\alpha=0.05$). La concentración de amonio del tratamiento con suelo + pollinaza e inoculado con *Azotobacter* y *Azospirillum* registró una liberación de 10664 mg kg^{-1} peso seco, fue estadísticamente el mejor respecto a 15 tratamiento. Si se compara con el tratamiento basado en pollinaza + suelo sin bacterias, con $7015.8 \text{ mg kg}^{-1}$ liberado, se aprecia que fue mayor con $3648.20 \text{ mg kg}^{-1}$ por el efecto del consorcio de bacterias. Este aumento de amonio a los 120 días está asociado con la actividad microbiana sobre la pollinaza, asimismo por los altos contenidos de la arcilla del suelo (35.4 %) y al pH de la solución del suelo (6.65). Estas condiciones favorecen la reducción de moléculas orgánicas a NH_4^+ , el cual es un ion idéntico al de K^+ que puede mantenerse (fijo) entre las celdas cristalinas de los silicatos laminares 2:1 (Bohn *et al.*, 1993). Por otro lado, las condiciones de incubación *in vitro* de las unidades experimentales del biofertilizante nitrogenado mantuvieron condiciones anaeróbicas, lo que significó que los niveles de amonio representaron una parte significativa del total del nitrógeno inorgánico que existe en el tratamiento con pollinaza + suelo + consorcio de *Azotobacter* y *Azospirillum*. Esto podría ser explicado mejor si se aprecia la relación tan alta de $\text{NH}_4^-/\text{NO}_3^-$ (Cuadro 1). En la Figura 1, se observa que la mayor liberación de amonio fue en tres tratamientos con sustrato de pollinaza + suelo, los menores contenidos se encontraron en los tratamientos con cachaza tanto inoculados como no inoculados.

Los resultados de nitratos evidencian que el mejor tratamiento fue cuando se utilizó pollinaza inoculada con *Azotobacter*, liberó 337.3 mg kg^{-1} de NO_3^- respecto a los 15 tratamiento establecidos en el ensayo. Al comparar el nitrato liberado en pollinaza inoculada con consorcio de *Azotobacter* y pollinaza no inoculada, se evidencia menores contenidos (50.5 mg kg^{-1}).

En la Figura 2 se observa que los mayores contenidos de nitratos se asocian con sustratos de pollinaza inoculados con consorcios individuales de *Azospirillum* y *Azotobacter*. La menor concentración fue en cachaza y pollinaza + suelo. La mejor combinación para la liberación de nitrato con $337.3 \text{ mkg kg}^{-1}$ fue pollinaza + consorcio de *Azospirillum* respecto a pollinaza no inoculada que presentó $50.5 \text{ mg kg}^{-1} \text{ NO}_4^-$ esto significa un aumento de 331.8 mg kg^{-1} al inocular la pollinaza con consorcio de *Azospirillum*.

Cuadro 1. Concentración de amonio y nitrato en subproductos agrícolas inoculados y no inoculados con consorcios de *Azotobacter* y *Azospirillum*.

Tratamientos	Nitrógeno inorgánico (mg kg ⁻¹ , peso seco)		Relación (NH ₄ ⁺ /NO ₃ ⁻)
	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	
Cachaza+S/C [♀]	385.2p	44.8k	15:1
Cachaza+suelo+S/C	512.6k	32.3p	15.9:1
Pollinaza+S/C	5266.5h	50.5g	104.3:1
Pollinaza+suelo+S/C	7015.8f	32.7o	214.5:1
Cachaza + C/Azot [♂]	689.1i	45.4i	8.5:1
Cachaza + suelo + C/azot	512.4m	187.0d	2.7:1
Pollinaza + C/Azot	7179e	329.6b	21.7:1
Pollinaza + suelo + C/azot	8842.2b	41.6l	212.6:1
Cachaza + C/Azosp	415.6n	40.8m	10.2:1
Cachaza + suelo + C/azosp	406.3o	226.3c	1.79:1
Pollinaza + C/Azosp	5428g	337.3a	16:1
Pollinaza + suelo + C/azosp [♂]	7757.4d	62.73e	123.6:1
Cachaza + C/Azot+azosp	629.5j	61.1f	10.3:1
Cachaza + suelo + C/azot+azosp	599.3k	34.9n	9.8:1
Pollinaza + C/azot+azosp	7789.5c	58.1g	134:1
Pollinaza + suelo + C/azot+azosp	10664.0a	45.2j	235.9:1

♀: Consorcio ♂: *Azotobacter*. ♂: *Azospirillum*. Letras diferentes dentro de la misma columna indican medias estadísticamente diferentes (Tukey, $\alpha=0.05$) (a>b).

Figura 1. Concentración de amonio en subproductos agrícolas inoculados y no inoculados con consorcio de bacterias de los géneros *Azotobacter* y *Azospirillum*. Columnas con misma letra dentro de cada sustrato son iguales estadísticamente (Tukey $\alpha=0.05$).

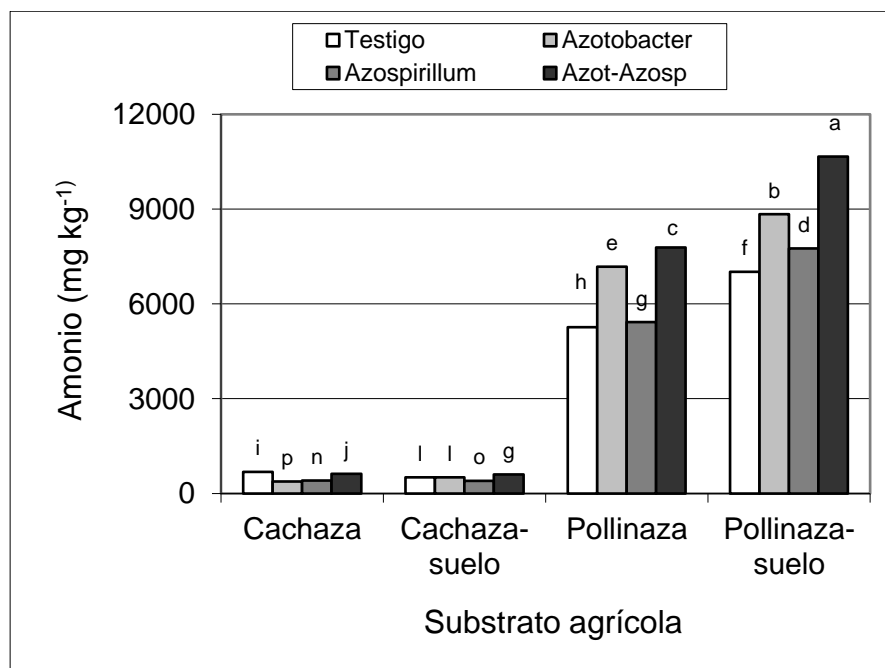
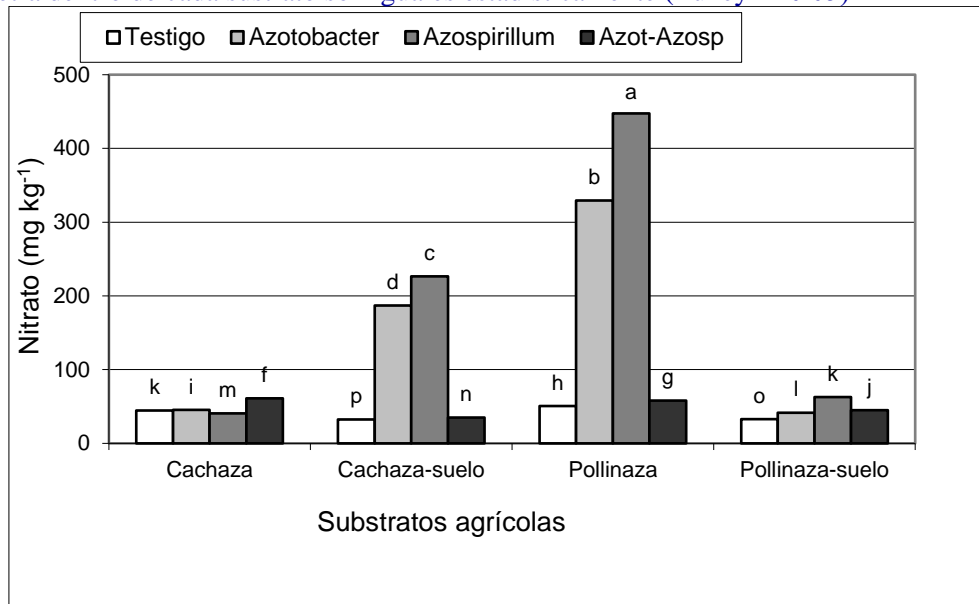


Figura 2. Concentración de nitratos en subproductos agrícolas inoculados y no inoculados con consorcio de bacterias de los géneros *Azotobacter* y *Azospirillum*. Columnas con misma letra dentro de cada sustrato son iguales estadísticamente (Tukey $\alpha=0.05$)



Población de bacterias fijadoras de nitrógeno de vida libre en sustratos agrícolas

El consorcio de *Azospirillum* y *Azotobacter* inoculado en las diferentes combinaciones de subproductos agrícolas se estableció y sobrevivió hasta los 120 días (Figuras 3 y 4). Se observa en la Figura 3 que las mayores poblaciones de *Azospirillum* y *Azotobacter* se encontraron en cachaza con 42×10^4 UFC y 10^4 UFC en suelo seco, respectivamente. Las poblaciones menores se encontraron en pollinaza. Sin embargo, según datos anteriores la mayor liberación de NH_4^+ se localizó en subproducto pollinaza+suelo, esto indica que, aunque la población de *Azospirillum* fue de 16×10^2 UFC g^{-1} de sustrato seco y 13×10^2 UFC g^{-1} suelo seco de *Azotobacter*, son suficientes para que se realice el proceso de reducción de moléculas orgánicas a moléculas inorgánicas. La mayor liberación de nitrato sucedió en pollinaza con una población de *Azospirillum* de 45×10^3 UFC g^{-1} de suelo seco.

Figura 3. Tamaño de población de *Azospirillum* en subproductos agrícolas inoculados con consorcios de bacterias.

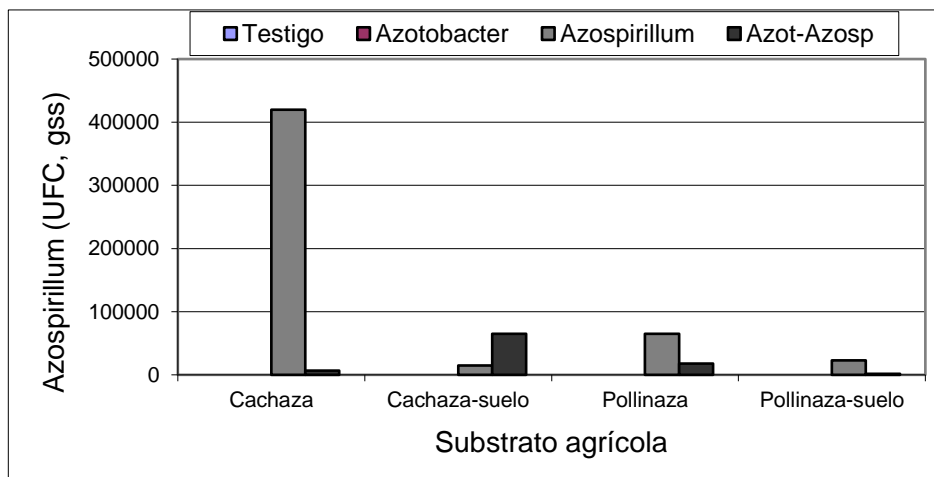
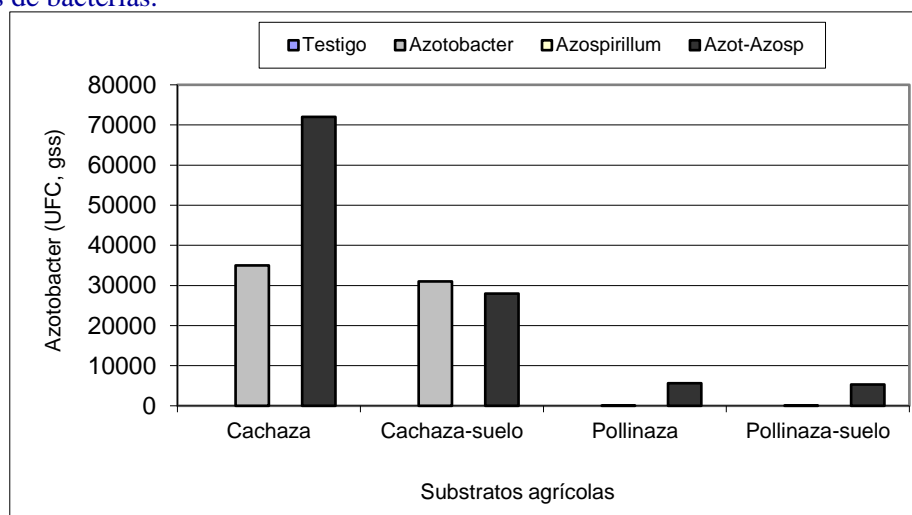


Figura 4. Tamaño de población de *Azotobacter* en subproductos agrícolas inoculados con consorcios de bacterias.



Conclusiones

La mejor combinación para el biofertilizante nitrogenado fue pollinaza + suelo e inoculado con consorcio de *Azotobacter* y *Azospirillum*. Esta combinación es la más recomendable para la fabricación del biofertilizante, debido a que a los 120 días se liberó $10,664 \text{ mg kg}^{-1}$ de NH_4^+ y 45.2 mg kg^{-1} de NO_3^- . Además, mantuvo una población de *Azospirillum* y *Azotobacter* de 16×10^2 UFC gramo de sustrato seco y 13×10^2 UFC gramo de sustrato seco, respectivamente. También esta recomendación de biofertilizantes tiene la ventaja de contener amonio que al incorporarse al suelo y encontrar condiciones aeróbicas puede transformarse a nitratos.

Bibliografía

- Bohn L. H., McNeal, L.B. y O'Connor, A. G. 1993. Química del suelo. Editorial Limusa S.A. de C.V. México, D. F. 370 pp.
- Castaner, A. M. 2000. Riego por goteo en cítricos. Edit. Mundi-Prensa. Madrid, España. 140 pp.
- Trocme S. y Gras, R. 1979. Suelo y fertilización en fruticultura. Ed. Mundi-Prensa. Madrid. España. 381 p.
- Rao, S. 1982. Biofertilizers in Agriculture. Indiana ed. Serie 7. La India. 243 pp.

ABSORCIÓN NUTRIMENTAL DEL BALLICO PERENNE ESTABLECIDO EN SUELOS MEJORADOS CON BIOSÓLIDOS

Edmundo Robledo S., Langen Corlay Ch., Joel Pineda P., Benjamín Ortiz V., Elizabeth Hernández Acosta, Edna Álvarez S.

Departamento de Suelos. Universidad Autónoma Chapingo, México. erobledo@correo.Chapingo.mx.

Nutrient uptake by rye grass in sludge-fertilized soils

Abstract

*The purpose of treatment of wastewater is to solve its potential risk of pollution, but the process generates a high amount of sewage sludge that could be or not a problem. Wastewater treatment plants, by an activated sludge process, produce a lot of tons of sewage sludge per day, which could be a good source of nutrients for crops and an excellent soil amendment. In "El Niagara", a plant of treatment of wastewater from Aguascalientes City, sewage sludge and samples of three different soils were collected to establish an experiment in greenhouse in order to determine the quantity of nutrients absorbed by plants, besides their yields. Different sludge levels and a chemical fertilization (150-80-100) treatment were incorporated into the soils, using rye grass (*Lolium perenne*) as an indicator crop. The highest uptake of nutrients in plant was found at 160 Mg ha⁻¹ for Soil 1, while in Soils 2 and 3 at 200 Mg ha⁻¹. The highest crop yields were obtained in Soil 1 with 160 Mg ha⁻¹, and in Soils 2 and 3 with 200 Mg ha⁻¹.*

Introducción

La práctica sistemática de recolección, tratamiento y disposición de las aguas residuales no existía hasta después del siglo XIX; cuando las aguas residuales eran descargadas directamente, los lodos residuales no existían. Desde sus inicios, la aplicación al suelo ha sido la opción más difundida para la disposición de los biosólidos. Los principales promotores de estas prácticas lo justifican como mejorador del suelo y como fuente de nutrimentos para los vegetales (Page, 1994).

En México el tratamiento de agua residual con lodos activados, además de ser el más eficiente en cuanto al volumen de agua que trata, también es el que más cantidad de lodos residuales genera. El volumen aproximado de lodos producidos en todo el país es de 20 537 a 27 383 m³ por día (Robledo et al., 2000). A pesar de las buenas características agronómicas que presentan los lodos, algunos de ellos no pueden ser utilizados en la agricultura ya que contienen diferentes tipos de sustancias que en concentraciones superiores a ciertos niveles y en determinadas condiciones del medio pueden producir efectos tóxicos sobre los vegetales y las personas o animales que los ingieran, contaminar los suelos y las aguas subterráneas (Bigeriego, 1993). Por lo tanto, se requieren análisis químicos para determinar el contenido de nutrientes y metales pesados, además de calcular una tasa de aplicación debido a que los lodos pueden variar considerablemente (Lovell, 1996).

La biodisponibilidad de metales en el sistema suelo-planta por aporte de lodos, se ha estimado a partir de los coeficientes de transferencia, observándose que el Cd y el Zn poseen los valores más elevados. En general parece que la biodisponibilidad es superior para Cd, Cu, Ni y Zn, que para Pb, Hg y Cr; pero incluso para los elementos más móviles, la cantidad de metal transferida al cultivo es inferior al 0.05% de la cantidad aplicada anualmente por los aportes de lodos (Ortiz *et al.*, 1995).

La ciudad de Aguascalientes cuenta con una planta de tratamiento de aguas residuales, operada mediante lodos activados, con capacidad para tratar hasta 2000 litros por segundo. Esta actividad genera de 130 a 150 m³ de biosólidos residuales diariamente, que son acumulados en áreas aledañas a la planta porque no tienen un uso inmediato y representan un riesgo de contaminación para el suelo, aire y agua (Robledo et al., 2000). En este sentido, Martínez (2004) en los estudios realizados a los biosólidos de esta planta concluye que estos presentaron buena riqueza nutrimental, además las concentraciones de metales pesados no rebasaron los límites máximos permisibles para lodos y biosólidos, por lo que pueden utilizarse en los campos agrícolas de la zona como biofertilizantes, debido a que la concentración de metales pesados no presentó diferencia significativa en diferentes fechas de muestreo. El objetivo de este estudio fue determinar la cantidad nutrimental absorbida por el pasto ballico perenne, así como

algunas características de crecimiento, en suelos mejorados con biosólidos procedentes de la planta de tratamiento de aguas residuales de Aguascalientes (México).

Materiales y Métodos

Los lodos utilizados en este experimento proceden de la planta tratadora de aguas residuales de la ciudad de Aguascalientes, la cual es operada mediante lodos activados, con capacidad para tratar hasta 2000 litros por segundo, generando 130-150 m³ de biosólidos diariamente. Las muestras de suelo se colectaron en tres parcelas aledañas a la planta de tratamiento de aguas residuales del municipio de Aguascalientes, terrenos que aun no se les aplicaba biosólidos y, según los productores presentan características de baja, media y alta fertilidad (suelos 1, 2 y 3). El experimento se estableció en invernadero, en macetas con capacidad para 2 kg de suelo, se emplearon los suelos colectados. Con base en las dosis utilizadas por Martínez (2004), ya que estas no representan un riesgo en el nivel de metales pesados, se determinaron y aplicaron nueve tratamientos 0, 10, 20, 40, 80, 120, 160, 200 t ha⁻¹ de biosólidos en base seca. Además, se instaló un tratamiento, al que se le aplicó la fórmula de fertilización química (150-80-100), con tres repeticiones. El lodo se secó, molió y tamizó, después se incorporó al suelo, mezclándolos homogéneamente. A un mes de incorporado el lodo se sembró pasto ballico perenne, a 1 cm de profundidad, proporcionándole la humedad necesaria. El primer corte de pasto se realizó el 20 de mayo de 2004, a una altura de 2 cm sobre el nivel del suelo contenido en la maceta. El material vegetal se lavó, se secó en la estufa a 70 °C hasta peso constante y se molieron (malla 40) con molino inoxidable. Así mismo, se realizaron tres cortes más, el 20 de Junio, 20 de Julio y 15 de Agosto, respectivamente. Para determinar la concentración de los elementos N, P, K, Ca, Mg, Na, Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Pb y Cd, los materiales antes mencionados se digestaron con una mezcla diácida (H₂SO₄-HClO₃). Las determinaciones se realizaron según la metodología correspondiente, para el caso de N se determinó por arrastre de vapor, el P por fotocolorimetría por reducción con molibdovanadato, K y Na por espectrofotometría de emisión de flama, Ca, Mg, Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Pb y Cd se cuantificaron por espectrofotometría de absorción atómica.

Resultados y Discusión

Para el suelo 1 a partir de la aplicación de 80 t ha⁻¹ de biosólidos hubo un incremento en el contenido de nutrimentos en el pasto (Figura 1), lo cual concuerda con lo obtenidos por Barbarick *et al.*, (2003) en el cultivo de trigo, en donde aumentó la concentración de N y P en el grano de este cultivo. Estudios realizados en cultivos de lechuga, espinaca, rábano, zanahoria y remolacha demuestran que las concentraciones de Cu y Zn aumentaron, mientras que hubo una disminución de manganeso, la concentración de hierro permaneció inalterable en las hojas, siendo más bajas en los cultivos donde se aprovecha la raíz. Por otro lado, los niveles de cadmio, cobalto y plomo en la planta fueron bajos (Tamoutsidis *et al.*, 2002). De igual manera los resultados obtenidos en esta investigación muestran que los niveles de metales pesados están dentro del rango, en el cual no causan alteraciones fisiológicas a la planta (Figura 1).

El pasto ballico en el suelo2 con el tratamiento de 160 t ha⁻¹ de biosólidos, presentó la mayor concentración de N, quedando dentro del rango adecuado (2.5 - 4 %) reportados por Fageria (1997) y Jones (1991), teniendo este elemento correlación positiva con Cu ($r=0.87$) y Zn ($r=0.89$) y, correlación negativa con Mn ($r=-0.69$). Las concentraciones de P, K, Ca y Mg no presentaron diferencia significativa en ninguno de los tratamientos; sin embargo, los valores más altos se presentaron con el tratamiento de 200 t ha⁻¹, por arriba de los reportados (P: 0.2-0.4 %, K: 1-5.3 %, Ca: 0.25-0.6 % y Mg: 0.2-0.35 %) para este cultivo por Fageria (1997). El contenido de Cu presentó una correlación positiva con el Zn ($r = 0.93$) y correlación negativa con Mn ($r = -0.69$), así mismo el Zn presentó correlación negativa con Mn ($r = -0.59$). Al respecto, Tisdale *et al.* (1993) señalan que altas concentraciones de Mn inhiben la absorción de Zn, debido a la competencia por los sistemas de transporte en el interior de la planta. Todos los niveles de micronutrientes estuvieron dentro de los rangos reportados por Fageria (1997) y Jones (1991). Los tratamientos 200, 160 y 120 t ha⁻¹ fueron los mejores en cuanto al contenido de nutrimentos presentes en la planta (Figura 1).

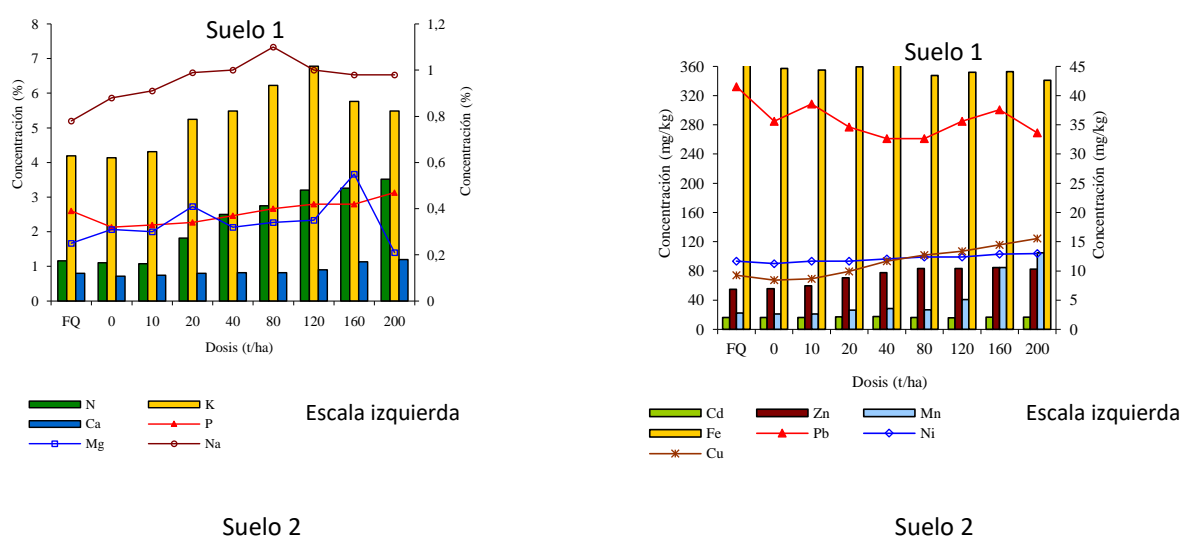
A pesar de que este suelo es calcáreo la concentración de micronutrientes, sobre todo hierro debido al antagonismo que presenta con respecto al calcio, no se vio afectada. Observándose una alta

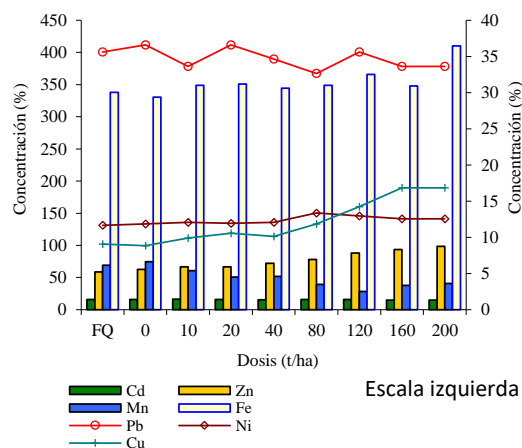
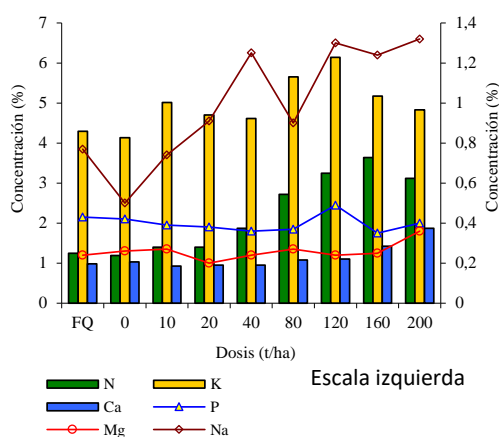
concentración de este elemento en la planta (Figura 1, suelo 2). En este sentido Martínez (2004) encontró que la aplicación de biosólidos disminuye el pH del suelo e incrementa el contenido de materia orgánica, haciendo así disponibles la mayoría de los micronutrientes, aunque después de un tiempo el suelo tiende a volver a su estado inicial debido a su poder de amortiguamiento.

Para el suelo 3 se observó que los mejores tratamientos en la absorción de nutrimentos por la planta fueron la aplicación de 200, 160 y 120 t ha⁻¹ (Figura 1.). Las concentraciones de Na, Ca y Mg no presentaron diferencia significativa entre tratamientos. El N presentó correlación positiva con P ($r=0.60$), K ($r=0.81$), Ca ($r=0.59$), Zn ($r=0.69$), Mn ($r=0.62$) y Fe ($r=0.66$). Así mismo, el P presentó interacción positiva con cinc ($r=0.68$). El K interaccionó positivamente con Fe ($r=0.65$) y Zn ($r=0.64$), en este sentido Castellanos *et al.*, (2000) menciona que la absorción de Mn y Zn se ve favorecida en forma general por la aplicación de K, debido a que existe una interacción positiva K-Zn y K-Mn. Por otro lado, se reporta que el suministro de Mo estimula la absorción de K en alfalfa y trigo en suelos deficientes de este elemento. La aplicación de K reduce la absorción de B. También se reporta la interacción positiva de Fe-K. En esta investigación, los resultados del suelo 3, solo coinciden con la interacción positiva de K-Zn y K-Fe, ya que el K con el Mn no presentaron interacción alguna. Por otro lado, el Pb no presentó diferencia significativa en todos los tratamientos para los tres suelos, este elemento se encuentra naturalmente en las plantas, aunque no se ha observado que tenga una función esencial en el metabolismo. Las plantas lo absorben de manera pasiva por las raíces y lo almacenan en grado considerable en las paredes celulares. Kabatas-Pendias y Pendias (1986) mencionan que en sitios contaminados se han determinado concentraciones de Pb de hasta 1505 mg kg⁻¹ (peso seco) en lechuga, 322 mg kg⁻¹ en hojas de espinaca y 425 mg kg⁻¹ en tubérculos de papa. Este es el contaminante más estudiado en el caso de la aplicación de lodos residuales, ya que es asimilado por las plantas y acumulado por los mamíferos (la cantidad tolerable por el hombre es de 0.3 ppm por día).

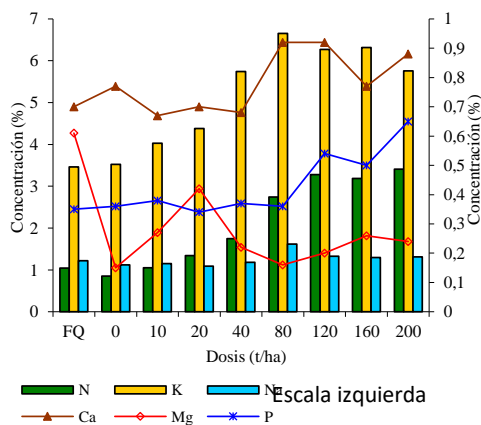
Este elemento se acumula generalmente en las hojas de la planta y las cantidades almacenadas dependen del pH del suelo (Gamrasni, 1985). Diversos autores señalan que el Cd interactúa con varios elementos contaminantes de las plantas, modificando su absorción y sus efectos bioquímicos: el Zn y Cu reducen la captación del Cd en la raíz y las hojas; el Mn y Ni compiten con el cadmio durante el proceso de absorción; también existen interacciones Cd-Se, Cd-P y Cd-Ca, es en esta última donde hay reemplazo de Cd por Ca (Kabatas-Pendias y Pendias, 1986).

Figura 1. Contenido de macro y micronutrientes, Na, Cd y Pb en el tejido del ballico perenne establecido en tres diferentes suelos, mejorados con biosólidos.

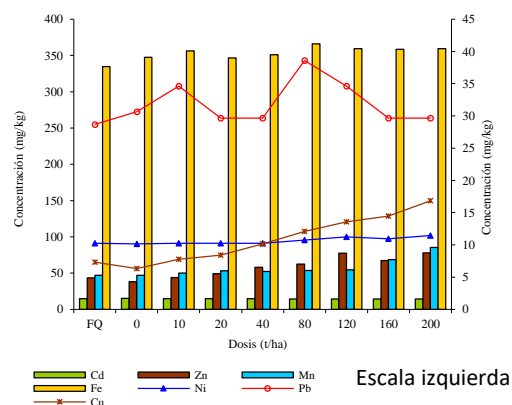




Suelo 3



Suelo 3



Conclusiones

1. El contenido nutrimental en el tejido vegetal y el rendimiento del ballico perenne se incrementó con la aplicación de biosólidos al suelo.
2. Con los tratamientos de 40, 20, 10 y 0 t ha⁻¹ de biosólidos, además del tratamiento con fertilización química, el pasto ballico tuvo baja absorción de nutrimentos y se presentaron síntomas visuales de deficiencia de nitrógeno y en algunos casos de hierro
3. En el pasto ballico la mayor absorción de nutrimentos se presentó, en el suelo 1 con la dosis de 160 t ha⁻¹, y en los suelos 2 y 3 con 200 t ha⁻¹ de biosólidos.
4. Los rendimientos más altos se obtuvieron, en el suelo 1 con las dosis de 160 t ha⁻¹ y en los suelos 2 y 3 con 200 t ha⁻¹.

Bibliografía

- Barbarick, K. A y Hipólito J. A. 2003. Termination of sewage biosolids application affects wheat yield and other agronomic characteristics. *Agronomy J.* 95: 1288-1294.
- Castellanos J, Uvalle J y Aguilar S. 2000. Manual de interpretación de análisis de suelos y aguas. INCAPA. México.
- Fageria K. 1997. Growth and mineral nutrition of field crops. 2^a edn. Marcel Dekker. USA.
- Gamrasni M. 1985. Aprovechamiento agrícola de aguas negras urbanas. Limusa. México.
- Jones B. 1991. Plant analysis handbook. Micro-Macro Publishing. USA.
- Kabatás-Pendias A y Pendias H. 1986. Trace elements in soils and plants. CRC Press. USA.

- Martínez V, E. 2004. Metales pesados en suelos mejorados con biosólidos procedentes de una planta de tratamiento de aguas residuales en Aguascalientes. Tesis. UACH. México.
- Ortiz H. L., R. M. Gutiérrez y S. E. Sánchez. 1995. Propuesta de manejo de los lodos residuales de la planta de tratamiento de la Ciudad Industrial del Valle de Cuernavaca, Estado de Morelos, México. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 11 (2): 105-115.
- Page A. y Chang A. 1994. Overview of past 25 years: technical perspective. In: *Sewage sludge: Land utilization and the environment*. Clapp C., Larson W. and Dowdy R, SSSA Misc. USA.
- Robledo, S. E., Corlay Ch. L, Pineda P. J., y Álvarez S. E. 2000. Caracterización y Aplicación Agrícola de Lodos Residuales. En *Memorias del Seminario de Avances de la Investigación 2000 de los Programas Universitarios de Investigación en Diagnóstico, Conservación y Recuperación del Suelo, Recursos Naturales y Ecología y Agricultura Orgánica*. Universidad Autónoma Chapingo. Pp. 27-32.
- Tamoutsidis E., Papadopoulos I y Tokatlidis. 2002. Wet sewage sludge application effect on soil properties and element content of leaf and root vegetables. *J. Plant Nutrition.* 25(9): 1941-1955.

PROSPECCIÓN DE PLANTAS FITORREMIADORAS EN ESCOMBRERAS DE MINAS EN FRANCISCO I. MADERO, ZACATECAS (MEXICO)

**Miguel Ángel Salas Luévano¹, Eduardo Manzanares Acuña², Héctor René Vega Carrillo^{2,4},
Consuelo Letechipía de León, Gema A. Mercado Sánchez⁵**

Cuerpo Académico de Radiobiología. Unidades Académicas de ¹Agronomía, ² Estudios Nucleares, ³Biología Experimental, ⁴Ing. Eléctrica, ⁵Matemáticas Universidad Autónoma de Zacatecas. Apdo. Postal 336, Zacatecas 98000, (México). <emanz.44@yahoo.com>.

Plants inspection for phytoremediation in mining tailings in Francisco I. Madero, Zacatecas, Mexico

Abstract

Plants identification in mining waste associated with phytoremediation potential was conducted in Francisco I. Madero (Zacatecas, Mexico). Twenty nine species, 27 class and 14 different botanic families have been identified. The more diversous were the Poaceae and Asteraceae, and more abundant were Fabaceae, Asteraceae, Poaceae, Curcubitaceae. The different species founded on highly polluted soils showed great variation in biomass production. Promissory plants for phytoremediation are Lupinus campestris (Fabaceae), Bubbleja scordioides (Buddlejaceae), Cordia congestiflora (Corphyloceae), Bidens odorata (Asteraceae) and Eragrostis cilanensis (Poaceae). The lead accumulation features in different plants' organs and soil were analyzed using energy dispersive x-ray fluorescence. Finally, the potential usefulness of these species for phytoremediation technologies is discussed.

Keywords: Phytoremediation, mining waste, Mexico, Phytoaccumulators.

Introducción

Pocos años después del descubrimiento del Continente americano por Cristóbal Colón, se detonó la explotación de las minas y la producción de desechos mineros inició (Iskander *et al.*, 1994), afectando adversamente el suelo, el aire y el agua. El estado de Zacatecas en México tiene más de 450 años de tradición minera, donde los desechos mineros ricos en plomo, hierro y zinc se han acumulados. La minería de metales y minerales, incluyen actividades en una fase primaria (extracción) y la secundaria (molienda, procesamiento, refinamiento y la eliminación de los desechos) y es generadora de desechos que causan una alteración extensa y perdurable en el suelo (Kabata-Pendias, 1992; Cooke y Johnson, 2002), lo que ha generado nuevos hábitats con potencial de microevolución y colonización de especies de plantas adaptadas y de metalofitas (Ginocchio *et al.*, 2002). Los sitios de minas antiguas abandonadas y naturalmente recolonizadas, pueden ser vistas como un recurso imprescindible, de materiales genéticos únicos. El estudio de estas plantas y su comportamiento, han mejorado la rehabilitación en algunas áreas mineras en los países desarrollados (Gunn, 1995).

La fitorremediación ha despertado considerable interés por la acumulación de metales dentro de las plantas, después de la identificación de especies hiperacumuladoras de metal. Hasta la fecha, aproximadamente 400 especies de plantas de al menos 45 familias han sido reportadas (Reeves y Baker, 2000), y han sido clasificadas en dos categorías: la primera, agrupa a aquellas plantas que muestran una muy alta concentración del metal, y baja producción de biomasa. La segunda, son plantas que tienen baja concentración de metales, pero alta producción de biomasa (Cunningham y Berti, 2000).

América Latina y particularmente México, son ricos en depósitos mineros, no obstante, pocas plantas hiperacumuladoras y tolerantes a metales pesados han sido reportadas en comparación con otras áreas del mundo. Para el caso de México la información de este tipo de plantas metalíferas no existe. En Zacatecas, los desechos mineros, denominados localmente "jales", han sido arrastrados por las lluvias a través de las corrientes fluviales, formando un sedimento fino, que cubre aproximadamente 10 km² en la comunidad Francisco I. Madero. Este sitio tiene un gran potencial para estudiar las especies de plantas nativas adaptadas localmente, y que puedan ser utilizadas para la fitorremediación en otras áreas mineras. El objetivo de este estudio fue identificar las especies de plantas nativas tolerantes e hiperacumuladoras de metales que crecen en este área minera del Estado.

Materiales y métodos

Área de estudio

Las especies de plantas y el suelo fueron colectados en la comunidad Francisco I. Madero, Zacatecas- México, localizada a 22° 48' 42" de latitud norte y a 102° 42' 058" de longitud oeste, a 2250 msnm. Tiene un clima árido subtropical templado, la temperatura promedio anual es de 19 °C, con una precipitación pluvial que varía de 200 mm a 300 mm. Los suelos son pobres en nutrientes, muestran una textura arenosa con poca retención de humedad. Los muestreos fueron conducidos desde septiembre a octubre del 2004 durante el período de floración, así como también en febrero del 2005 durante el período seco. Los sitios muestreados fueron seleccionados de la vieja terraza aluvial con los desechos mineros, con espesor variable y diferentes grados de contaminación, de acuerdo con el tipo de vegetación, cobertura de la misma y el color del suelo. Simultáneamente, en cada sitio seleccionado, las muestras de suelo a diferentes substratos (-10, -20, -30 y -50 cm de profundidad) y plantas perennes maduras, así como también plantas anuales fueron tomadas al azar para investigar su contenido de plomo.

Las plantas fueron colectadas por triplicado, se identificaron y caracterizaron en el Herbario de la Unidad Académica de Agronomía de la Universidad Autónoma de Zacatecas, mediante claves botánicas (Calderón y Rzedowski, 2001).

Preparación de las muestras para la determinación de plomo

Las plantas colectadas fueron lavadas cuatro veces: tres con agua destilada y una con agua tridestilada. Después, se secaron a 60 °C por 75 h y sus diferentes partes fueron cuidadosamente separadas (raíces y brotes). Enseguida fueron trituradas, tamizadas (<325 µm), homogenizadas y pesadas.

Preparación de las muestras de suelo

De igual forma, el suelo fue secado, tamizado, homogenizado y pesado, bajo el mismo procedimiento que las plantas. La cantidad total de plomo en las plantas y el suelo fue medida por espectrometría de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva, en un espectrómetro *MiniPal* modelo PW4025 de *Philips Analytical* (Mielke y Reagan, 1998), con un accesorio de gas helio. Los espectros de rayos X fueron analizados con el software del *MiniPal II*, siendo calibrado para plomo utilizando los estándares *Montana Soil 2710* de *National Institute of Standards and Technology* y el 1570, 1573 y 1575 del *National Bureau of Standards*. Los estándares de las concentraciones intermedias y altas fueron preparados en la Unidad Académica de Estudios Nucleares de la Universidad Autónoma de Zacatecas. La concentración de plomo en las muestras fue medida cinco veces.

Resultados y discusión

Identificación taxonómica

Las plantas recuperadas pertenecen a 17 familias de especies de plantas endémicas cuya identidad se muestra en el Cuadro 1.

Estas plantas se desarrollaron bajo condiciones ácidas del suelo, con bajo contenido en material orgánica y textura arenosa. Esto implica que las especies de plantas nativas son capaces de sobrevivir y reproducirse en estos suelos; estos hallazgos están de acuerdo con los de Baker (1987).

Concentración total de plomo en plantas

En Latinoamérica algunas plantas han sido reportadas como hiperacumuladoras de plomo en hábitat natural, en México no existen estudios acerca de este tópico. Este es el primer reporte de especies de plantas nativas que se han adaptado en un área contaminada con residuos mineros. En el Cuadro 2 se muestran las concentraciones de plomo en brotes y el factor de bioconcentración (BCF) que se define como la razón entre la concentración del metal del suelo y en los brotes. La concentración total de plomo en las plantas colectadas fue bastante variable de acuerdo con las familias, así como también a las diferentes partes de la planta de la misma especie. Las concentraciones de plomo en las plantas tuvieron

un rango que varía de 63 a 2208 µg/g, el primer valor se observó en *Eragrostis mexicana* y el último en *Amaranthus hybridus*,

La concentración de plomo presente en las plantas estudiadas y el suelo, son relativamente menores en comparación con las plantas clasificadas como hiperacumuladoras, con una concentración en su biomasa de al menos de 1000 µg/g del elemento en peso seco, y la capacidad para bioconcentrar el elemento en sus tejidos con un BCF mayor que 1.00. Actualmente, las plantas hiperacumuladoras de plomo en el mundo comprenden 14 *taxas* y 7 familias (Reeves y Baker 2000), mientras que *Chenopodium ambrosioides*, *Pennisetum clandestinum* y *Bidens humilis* son las únicas metalofitas descritas en Latinoamérica; ellas son reportadas como tolerantes al plomo (Bech *et al.*, 2001 y 2002).

La mayor concentración se observó en los brotes de *Amaranthus hybridus* (2208), y el valor más alto de BCF en *Buddleja scordioides* (1.31) así como en *Cordia congestiflora* (1.05), lo que indica que son capaces de tolerar e hiperacumular al plomo, por lo tanto, son candidatas para utilizar en fitoextracción de plomo. La *Cordia congestiflora*, que está presente todo el año, tiene un buen BCF, pero no es factible para ser utilizada para fitorremediación debido a su escasa biomasa.

El BCF del *Lupinus campestris* (0.88) y *Acacia schaffneri* (0.90) es menor de uno. En la mayoría de los sitios mineros de Zacatecas ambas plantas crecen favorablemente, están bien adaptadas y son resistentes a muchos estresores medioambientales. Estas características los hacen factibles para la revegetación de suelos contaminados y pueden ser consideradas como tolerantes al plomo y ser útiles para la aplicación de tecnologías de fitorremediación de plomo, apoyadas con EDTA.

Cuadro 1. Caracterización taxonómica de especies de plantas asociadas a residuos mineros.

Familia	Nombre científico	Nombre común
Agavaceae	<i>Yucca sp.</i>	Palma china
Amaranthaceae	<i>Amaranthus hybridus</i> L.	Quelite
Asteraceae	<i>Bidens odorata</i> CAV.	Aceitilla
	<i>Heterosperma pinnatum</i> CAV.	n. d.*
	<i>Pseudognaphalium inornatum</i> (D. C.) A. ANDERB.	Gordolobo
	<i>Tithonia tubiformis</i> (JACQ.) CASS.	Girasol
Brassicaceae	<i>Brassica campestris</i> L.	Mostacilla
Buddlejaceae	<i>Buddleja scordioides</i> KUNTH	Escobillón
	<i>Buddleja tomentella</i> STANDL.	Tepozán
Caryophyllaceae	<i>Cordia congestiflora</i> HEMSL.	n. d. *
Chenoposiaceae	<i>Chenopodium graveolens</i> WILLD	Epazote de zorrillo
	<i>Salsola tragus</i> L.	Rodadora
Convolvulaceae	<i>Ipomoea longifolia</i> BENTH.	Alcaparra
Cucurbitaceae	<i>Cucurbita foetidissima</i> KUNTH	Calabacilla loca
	<i>Sicyos laciniatus</i> L.	Chayotillo
Fabaceae	<i>Lupinus campestris</i> CHAM. & SCHLTDL.	Hierba loca
Malvaceae	<i>Sphaeralcea angustifolia</i> (CAV.) G. DON	Hierba del negro
Mimosaceae	<i>Acacia schaffneri</i> (S. WATSON) F.J. HERM.	Huizache
	<i>Prosopis laevigata</i> (WILLD.) M.C. JOHNST.	Mesquite
Nyctagiceae	<i>Mirabilis jalapa</i> L.	Maravilla
Pedaliaceae	<i>Proboscidea louisianica</i> (MILL.) THELL.	Torito
Poaceae	<i>Chloris virgata</i> SW.	Zacate mota
	<i>Eragrostis cilianensis</i> (ALL.) E. MOSHER	Amor seco
	<i>Eragrostis mexicana</i> (HORNEB.) LINK	Zacate barbechero
	<i>Pennisetum villosum</i> R. BR. EX FRESEN	Zacate plumoso
	<i>Sporobolus airoides</i> (TORR.) TORR.	Zacatón
Salicaceae	<i>Salix bonplandiana</i> KUNTH	Sauce
Solanaceae	<i>Physalis hederifolia</i> A. GRAY	Tomatillo
	<i>Solanum eleagnifolium</i> CAV.	Trompillo

n. d. * no disponible

Cuadro 2. Concentración de plomo en las diferentes partes de las plantas y el suelo.

Familia	Especie	Pb [$\mu\text{g/g}$]		BCF
		Brotos	Suelo	
<i>Amaranthaceae</i>	<i>Amaranthus hybridus</i>	2208 \pm 136	2898 \pm 195	0.77
<i>Brassicaceae</i>	<i>Brassica campestris</i>	1095 \pm 84	2457 \pm 237	0.45
<i>Buddlejaceae</i>	<i>Buddleja scordioides</i>	1378 \pm 153	1048 \pm 104	1.31
<i>Caryophyllaceae</i>	<i>Cerdia congestiflora</i>	1175 \pm 126	1119 \pm 114	1.05
<i>Cucurbitaceae</i>	<i>Cucurbita foetidissima</i>	357 \pm 69	1075 \pm 108	0.33
<i>Fabaceae</i>	<i>Lupinus campestris</i>	615 \pm 40	699 \pm 95	0.88
<i>Mimosaceae</i>	<i>Mimosa aculeaticarpa</i>	759 \pm 69	1528 \pm 144	0.49
	<i>Acacia schaffneri</i>	953 \pm 73	1052 \pm 87	0.90

Conclusiones

Las plantas autóctonas identificadas son endémicas de la región semiárida de Zacatecas, México. Únicamente *Buddleja scordioides* puede ser clasificada como una planta tolerante al plomo y es una buena candidata para ser utilizada en fitoremediación. Mientras que *Cerdia congestiflora* tiene un valor BCF igual a uno, pero produce poca biomasa, y la hace desfavorable para la fitoextracción de plomo. *Acacia schaffneri*, *Lupinus campestris* y *Amaranthus hybridus* están bien adaptadas a este medio ambiente contaminado y crecen abundantemente; sin embargo, el valor de BCF fue menor que 1. Este factor restringe su aplicación en fitoremediación, pero no en la fitoestabilización.

Agradecimientos

Este estudio fue apoyado el COZCYT bajo el contrato FOMIX-Zac 2003-C01-0107.

Bibliografía

- Baker, A.K.M. "Metal tolerance". *New Phytol.* 106, 93-111, 1987.
- Cooke, J.A. y Johnson, M.S. "Ecological restoration of land with particular reference to the mining of metals and industrial minerals: A review of theory and practice". *Environ. Rev.* 10, 41-71, 2002.
- Cunningham, S.D. y Berti, W.R. "Phytoextraction and phyto-stabilization: technical, economic, and regulatory considerations of the soil-lead issue". *In: Phytoremediation of contaminated soil and water.* Terry, N., Bañuelos, G., (eds.) Boca Raton, Fla., USA: CRC Press, Pp. 359–376, 2000.
- Gunn, J.M. "Restoration and recovery of an industrial region: Progress in restoring the smelter-damaged landscape the near Sudbury, Canada". *Springer Series on Environmental Management;* New York Inc. USA: Springer-Verlag, 450 p. 1995.
- Iskander, F.Y., Vega-Carrillo, H.R. y Manzanares-Acuña, E. "Determination of mercury and other elements in La Zacatecana dam sediment in Mexico". *Sci. Total Environ.* 148, 45-48, 1994.
- Mielke, H.W. y Reagan, P.L. "Soil is an important pathway of human lead exposure". *Environ. Health Persp.* 106, 217-229, 1998.
- Reeves, R.D. y Baker, A.J.M. "Metal-accumulating plants". *In: Phytoremediation of Toxic Metals.* Raskin, I., Ensley, B.D., (eds.), New York, USA: John Wiley, Pp. 193–229, 2000.

MINERALIZACIÓN DE CARBONO Y NITRÓGENO EN RELAVES MINEROS ACONDICIONADOS CON BIOSÓLIDOS

Claudia SANTIBÁÑEZ V¹., María Teresa VARNERO M². y Rosanna GINOCCHIO C¹.

¹Centro de Investigación Minera y Metalúrgica, Parque Antonio Rabat 6500, Santiago, Chile.
csantiba@uchile.cl, rginocc@cimm.cl.

²Facultad de Ciencias Agronómicas, Universidad de Chile, Santa Rosa 11315, Santiago, Chile.
mvarnero@uchile.cl.

Carbon and nitrogen mineralization in biosolids-amended mine tailings

Abstract

Mine tailings are massive waste products generated by the flotation phase of sulphide ore processing. These are deposited on special dumps which may pose environmental threats from surface dust blowing and dispersal of metals-rich particles. To stabilize and remediate these systems is required the establishment of soil microbial activity which provides an organic matter and nutrients cycling. Laboratory incubation experiments at 28 °C were conducted to determine nitrogen and carbon mineralization in mine tailings amended with 0, 6, 12 and 100 % of digested biosolids. Carbon mineralization rates ranged from 2,6 to 26,2 %, while nitrogen mineralization rates were from 0,4 to 14,5 %. Results showed that the N and C mineralization were higher when biosolids rates increased.

Key words: Mineralization, mine tailings, biosolids

Introducción

Los tranques de relaves generados por la minería del cobre, una vez que dejan de ser operativos, constituyen una fuente potencial de dispersión de metales pesados al medioambiente. Para evitar estos problemas se deben estabilizar adecuadamente mediante el establecimiento de una cobertura vegetal. Sin embargo, para que las especies vegetales puedan ser autosustentables en el largo plazo, es necesario restituir la actividad microbiana encargada de los procesos de mineralización de nutrientes en estos sistemas. El objetivo central de esta investigación fue evaluar la actividad microbiana mediante la determinación de la evolución de CO₂ y las tasas de mineralización de N en arenas de relaves acondicionadas con biosólidos.

Materiales y Métodos

Se colectaron muestras de arenas de relaves del tranque Las Tórtolas, el cual se ubica en el sector norte de la cuenca de Santiago (32°12'S, 70°10'W). Las arenas de relaves se acondicionaron con biosólidos provenientes de un tratamiento de digestión anaeróbica de la Planta El Trebal, en dosis de 0, 6, 12 y 100 % (en peso) de biosólidos. Se dispuso 50 g de las mezclas en recipientes plásticos sellados herméticamente, se ajustó la humedad hasta un 75 % de capacidad de campo. Las mezclas se incubaron en condiciones aeróbicas a una temperatura constante de 28 °C.

La respiración de la microflora se midió periódicamente durante 41 días mediante la metodología descrita por Anderson (1982). El N mineral (NH₄⁺y NO₃⁻) se cuantificó semanalmente durante 98 días mediante destilación Kjeldhal según el método descrito por Bremner y Keeney (1966).

Resultados y Discusión

Se determinaron algunas propiedades químicas de las muestras de estudio, las cuales se presentan en el Cuadro 1. El contenido de materia orgánica y de nitrógeno total en los relaves acondicionados aumentó y el pH tendió a disminuir a medida que aumentaba la dosis de biosólidos.

Cuadro 1. Propiedades químicas de las muestras de relaves acondicionadas con biosólidos.

Nivel de acondicionamiento con biosólidos	M.O. g kg ⁻¹	N total g kg ⁻¹	C/N	pH en H ₂ O
0 %	1,4	0,03	27,1	8,07
6 %	31,2	1,6	10,8	7,41
12 %	48,3	3,2	8,4	7,15
100 %	300	26,4	6,3	6,85

Emisión de CO₂

En el Cuadro 2 se presentan las emisiones totales de CO₂ para cada tratamiento. La cantidad de C emitido como CO₂ al cabo de 41 días de incubación era mayor a medida que se aumentaba la dosis de aplicación de biosólidos, lo cual refleja una mayor actividad microbiana; en tanto que el tratamiento sin acondicionar con biosólidos mostró una escasa actividad microbiana. Las altas emisiones de CO₂ de los tratamientos con acondicionamiento se deberían al bajo nivel de estabilidad biológica que presentan los biosólidos.

Las Figuras 1 y 2 muestran la emisión acumulada de CO₂ para los distintos tratamientos, las cuales son crecientes en el tiempo. En la fase inicial, la magnitud de la pendiente refleja las altas intensidades respiratorias, las cuales se deberían a la presencia de C de disponibilidad inmediata en los biosólidos, proveniente de compuestos fácilmente degradables. Luego, en una segunda fase, la pendiente de la curva disminuye, lo cual se debería al agotamiento de fuentes lábiles de C, al descenso de las fuentes nitrogenadas requeridas por los microorganismos para mineralizar las altas fracciones de C incorporado y a la gran resistencia a la degradación de los complejos ligno-celulósicos remanentes (Levi-Minzi et al., 1990). Las mayores emisiones diarias de CO₂ se alcanzaron el primer día de incubación en todos los tratamientos.

Cuadro 2. Emisiones totales de C-CO₂ de relaves acondicionados con biosólidos.

Nivel de acondicionamiento	mg C-CO ₂ / 100 g de muestra
0 %	3,44 a
6 %	237,4 b
12 %	488,8 c
100 %	5373,6 d

Letras distintas indican diferencias significativas (P = 0,05)

Tasas de mineralización del C orgánico

Las tasas de mineralización del C orgánico fueron significativamente mayores a medida que se aumentaba la dosis de aplicación de biosólidos (Cuadro 3). Después de 41 días de incubación, el nivel de C orgánico remanente en los relaves acondicionados con biosólidos con respecto al contenido inicial fue mayor en el tratamiento con 6 % de biosólidos. La mayor pérdida de C orgánico se produjo en el tratamiento con 100 % de biosólidos, el cual representaría el caso de una aplicación en superficie de biosólidos en un tranque, es decir, sin mezclar con los relaves. Si se considera que el C orgánico es un indicador de la materia orgánica de reserva en los suelos, la aplicación de una dosis de 6 % de biosólidos contribuiría a mantener e incrementar la reserva orgánica de los relaves. Esto permitiría mayores posibilidades de que una fracción de los biosólidos entre a un proceso de humificación de la materia orgánica, con lo cual se generarían fracciones estables. Al aumentar la dosis de biosólidos, se genera una mayor pérdida de las fracciones orgánicas, con respecto a los contenidos iniciales de C, emitidas como CO₂, Esta pérdida de C sería aún mayor si los biosólidos se aplicaran en superficie (sin mezclar con los relaves), representado por el tratamiento con 100 % de biosólidos.

Figura 1. Emisión acumulada de CO₂ en relaves acondicionadas con biosólidos

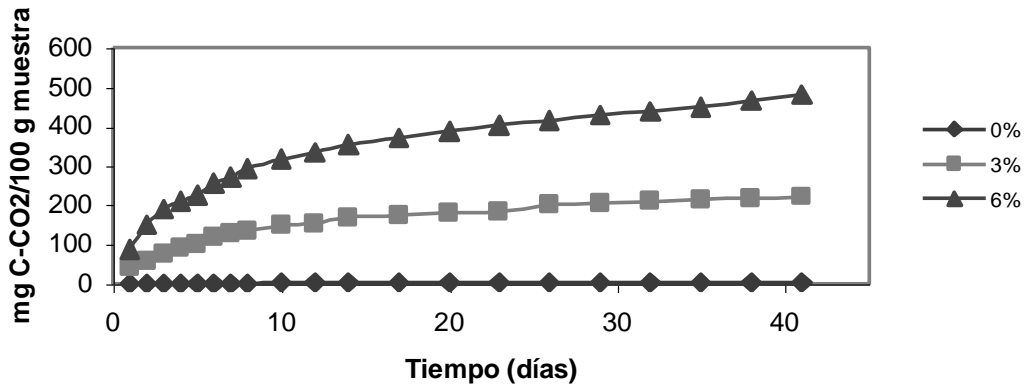
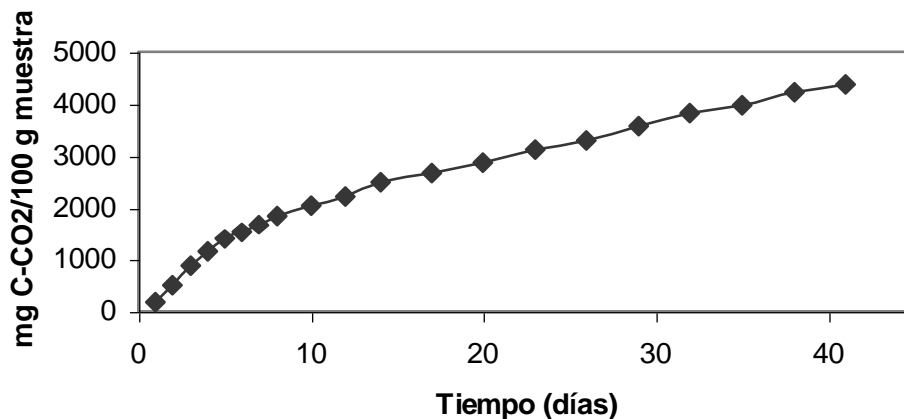


Figura 2. Emisión acumulada de CO₂ en biosólidos



Cuadro 3. Tasas de mineralización de C orgánico al cabo de 41 días de incubación

Nivel de acondicionamiento con biosólidos %	Tasa mineralización C %
0	2,64 A
6	12,74 B
12	17,94 C
100	26,23 D

Tasas de mineralización de N

Las tasas de mineralización de N se determinaron a partir de la diferencia entre el contenido de N orgánico antes de la incubación y las cantidades de NH₄-N y NO₃-N producidos al final de la incubación (Cuadro 4). Al aumentar la dosis de aplicación de biosólidos, se evidenciaron mayores tasas de mineralización de N. El proceso de mineralización de N dependería también de la disponibilidad de otros nutrientes, de forma que el bajo contenido de P disponible presente en los relaves podría constituir un factor limitante sobre la mineralización de N. El tratamiento sin acondicionar presenta las menores cantidades de N inorgánico producido, debido a escaso contenido inicial de N orgánico y a la baja actividad microbiana de estos residuos. Según estos resultados, se esperaría que en una aplicación en terreno sobre el tranque de relaves, las tasas de mineralización de N serían mayores en una aplicación de biosólidos en superficie que en una aplicación en mezcla. Esto se contrapone a los resultados obtenidos por He et al. (2003). Estos autores reportaron que al mezclar los biosólidos con suelos se producía una mayor mineralización de N que en las aplicaciones en superficie. Estos resultados contrapuestos podrían deberse a que los relaves presentan propiedades químicas que inhiben los

procesos de mineralización, mientras que los suelos utilizados en el estudio de He et al (2003) presentarían propiedades que estimularían estos procesos.

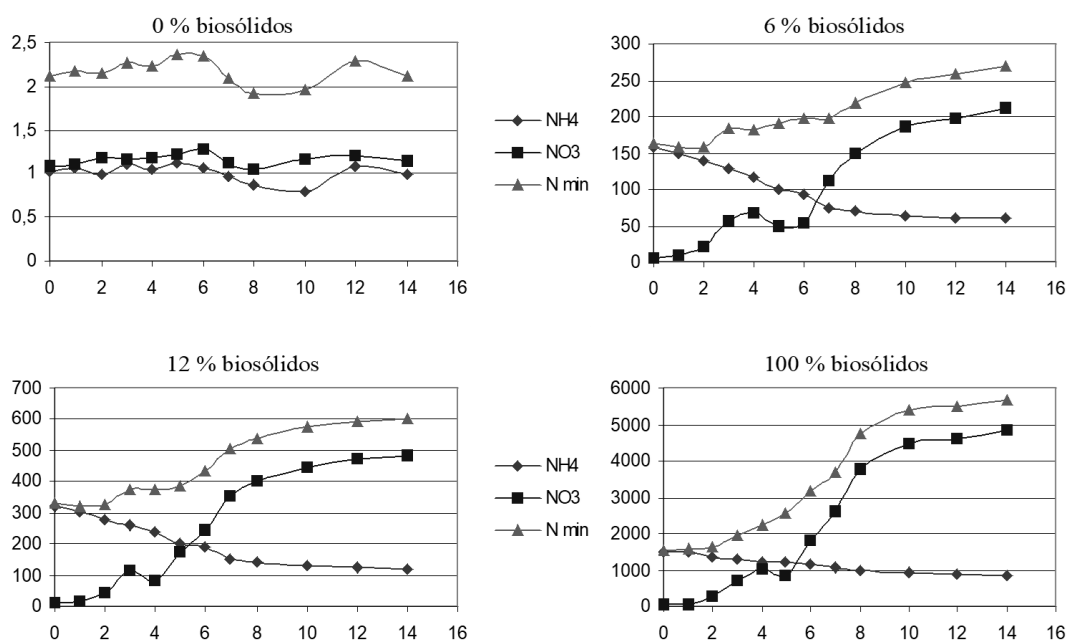
Cuadro 4. Tasas de mineralización de N orgánico al cabo de 14 semanas de incubación.

Nivel de acondicionamiento con biosólidos	Tasa mineralización %
0 %	0,4 A
3 %	6,7 B
6 %	8,5 C
100 %	14,5 D

Evolución del N mineral en el tiempo

La evolución del contenido neto de N mineral es creciente en la medida en que avanza el período de incubación, para todos los tratamientos con excepción del tratamiento 0 % biosólidos (Figura 3). Este proceso es creciente durante las primeras 8 semanas y luego tiende a estabilizarse, probablemente debido al agotamiento de las fuentes de C orgánico lábil. Se evidenciaron procesos transitorios de inmovilización de N por parte de la microflora en todos los tratamientos durante el período de incubación. Durante el período inicial de la incubación, el N inorgánico en los tratamientos acondicionados con biosólidos se encontraba principalmente en forma de amonio, presentándose escasos niveles de nitrato. Sin embargo, durante el transcurso de la incubación los niveles de amonio tienden a disminuir paulatinamente (Figura 3). Esta disminución de amonio estuvo asociada a un incremento en el contenido de nitrato, indicando que el amonio liberado en la mineralización de los biosólidos fue nitrificado. Estos resultados sugieren una escasa o nula actividad de la población de bacterias nitrificantes al comienzo del experimento, reflejado por el bajo contenido de nitrato en los biosólidos. Presumiblemente, el proceso de digestión anaeróbica de los biosólidos impide el desarrollo de las bacterias nitrificantes. Sin embargo, durante la incubación, las condiciones aeróbicas, permiten la oxidación del amonio presente hasta nitrato (nitrificación), lo cual explicaría la disminución de los niveles de amonio y el aumento de los niveles de nitrato.

Figura 3. Evolución del nitrógeno mineral en relaves acondicionados con biosólidos (mg N kg muestra⁻¹)



Conclusiones

La aplicación de biosólidos a los relaves mineros incrementa la actividad microbiana y las tasas de mineralización de carbono y nitrógeno. Sin embargo, cuando se aplican altas dosis de biosólidos se producen importantes pérdidas de carbono, emitidas como CO₂ y además aumenta el riesgo de lixiviación de nitratos, debido a las altas tasas de mineralización de nitrógeno.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la Comisión Nacional de Ciencia y Tecnología (CONICYT) del Gobierno de Chile, mediante la Beca de Apoyo de Tesis Doctoral N° 24040014.

Bibliografía

- Anderson J. 1982. Soil respiration. En: Page AL., Miller RH., Keeney DR. (eds). Methods of Soil Analysis, part 2. Am. Soc. Agron., Soil Sci. Am. Madison, Wisconsin. Pp 831-871.
- Bremner J., Keeney D. 1966. Determination and isotope-ratio analysis of different forms of nitrogen in soils: 3. Exchangeable ammonium, nitrate and nitrite by extraction-distillation methods. Soil Science of America Proceedings 30:577-582.
- He Z.L., Calvert D.V., Alva A.K., Li Y.C., Stoffella P.J., Banks D.J. 2003. Nitrogen transformation and ammonia volatilization from biosolids and compost applied to calcareous soil. Compost Science & Utilization 11(1):81-88.
- Levi-Minzi R., Riffaldi R., Saviozzi A. 1990. Carbon mineralization in soil amended with different organic materials. Agriculture, Ecosystems & Environment. 31:325-335.

FOTODEGRADACIÓN DE PESTICIDAS ORGANOFOSFORADOS. CLORPIRIFÓS, UN CASO EN ESTUDIO

Alcira Trinelli y María dos Santos Afonso

Instituto de Química Física de Materiales, Ambiente y Energía (INQUIMAE) y Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pabellón II, 3^{er} piso, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, C1428EHA, Argentina. E-mails: trinelli@qi.fcen.uba.ar y dosantos@qi.fcen.uba.ar

Photodegradation of organophosphorus pesticides. Chlorpyrifos, a case in study

Abstract

Chlorpyrifos 0, 0-diethyl 0-(3, 5, 6-trichloro-2-pyridyl) phosphorothioate) is an organophosphorus insecticide - acaricide - nematicide of wide spectrum. It is used without restrictions in the agriculture and at domestic level in Argentina. Chlorpyrifos (CPF) applied in agricultural areas is transported toward the superficial waters. Among the natural processes of removal of CPF of water columns is photodegradation. Methanol and a mixture methanol-water were used as solvent. The samples were irradiated with fluorescent tubes as UV light source; the temperature was kept constant, and samples were stirred at constant rate. Samples were taken at different times during the degradation process, and they were measured spectrophotometrically to determine the concentration of the remained CPF. In the case of the mixtures methanol-water, the pH was also measured for each aliquot during the photolysis process. The hydrolysis assay in darkness was done for each concentration of CPF. An exponential decay of the absorbance, of first order with respect to the reagent, is observed in all the assays with the time. During the experiments made in methanol, formation and disappearance of reaction intermediate is observed. The assays carried out in darkness show a slight increment of the absorbance as a function of time during the lapse of time of photodegradation. This allows us to attribute the disappearance of the bands to a mainly photolytic process. The assays carried out at different temperatures were compared and no significant differences were observed in the rate constant values obtained. During photolysis of the solutions in methanol-water, pH decay is observed, and this is associated to the formation of photodegradation acidic products. The samples and their corresponding controls were analyzed by HPLC-MS and O, O-diethyl phosphorothioic acid was identified as one of main photodegradation products.

Key words: Chlorpyrifos, Organophosphorus, O, O-Diethyl Phosphorothioic Acid, Pesticides, Photodegradation.

Introducción

Los compuestos organofosforados son mayormente utilizados en la agricultura como pesticidas y han reemplazado a los compuestos organoclorados debido a la persistencia y acumulación de estos últimos en el medio ambiente. Los compuestos organofosforados no se acumulan en los organismos y se degradan fácilmente en el medio ambiente. Inhiben la actividad de la acetilcolinesterasa y son altamente tóxicos (afectan al sistema nervioso de los humanos) (Chambers, 1992; Racke, 1992). Los ésteres de los compuestos organofosforados son muy susceptibles a la hidrólisis la cual es la más común de las formas de degradación (Racke, 1992). La hidrólisis puede ocurrir en diferentes centros reactivos de la molécula de un dado pesticida organofosforado a través de un mecanismo homogéneo donde H₂O y/o OH⁻ actúan como nucleófilos (la catálisis ácida es un proceso menos común). Alternativamente también puede ocurrir que los iones metálicos disueltos incrementen la velocidad de hidrólisis por catálisis (Pehkonen and Zhang, 2002). Uno de los factores más importantes que afectan la hidrólisis es el pH (Freed et al., 1979). La persistencia de los pesticidas en suelos depende mayoritariamente de la capacidad catalítica de estos últimos, de los procesos fotodegradativos y de los procesos de precipitación (Freed et al., 1979; Chambers, 1992; Racke, 1992). La luz causa degradación fotolítica de los distintos compuestos organofosforados (Givens and Kueper, 1993; Durand et al., 1994; Mengyue et al., 1995; Doong and Chang, 1997). La degradación puede ocurrir por fotólisis directa o indirecta. En la fotólisis directa los pesticidas absorben luz UV y con posterioridad reaccionan con otras sustancias disueltas o se descomponen por sí mismas. La fotólisis indirecta es muy común y es causada por oxígeno y/o radicales hidroxilo o peroxo que son producidos durante la fotólisis de compuestos inorgánicos o sustancias húmicas disueltas (Pehkonen and Zhang, 2002).

Los experimentos de laboratorio usualmente tienen lugar bajo condiciones específicas y sus resultados no pueden ser directamente aplicados a las investigaciones de campo. De esta manera el comportamiento y destino de los compuestos organofosforados permanece siendo de interés en el medio ambiente y sigue siendo objeto de numerosos estudios.

Con el fin de contribuir al esclarecimiento de los procesos básicos de degradación, movilidad e interacción con los suelos de los pesticidas organofosforados usados extensivamente en la Argentina y, de obtener datos de referencia relevantes para la evaluación de las prácticas de uso de estos compuestos y sus efectos sobre el medio ambiente se estudió la fotodegradación de *Clorpirifós* (0,0-dietil-0-(3,5,6-tricloro-2-piridinil) fosforotioato), un insecticida- acaricida- nematocida organofosforado de amplio espectro que actúa por contacto, ingestión e inhalación sobre insectos y ácaros. Este insecticida se utiliza sin restricciones en la agricultura y a nivel doméstico en la Argentina. Su aplicación puede ser foliar o al suelo y, debido a las lluvias y a la irrigación, el *Clorpirifós* (CPF) aplicado en áreas agrícolas es transportado hacia las aguas superficiales. Entre los procesos naturales de remoción de CPF de columnas de agua se encuentran la hidrólisis, biodegradación, volatilización, fotodegradación y unión a los sedimentos.

Se pretende con este estudio proponer modelos de comportamiento para el compuesto estudiado y luego para otros pesticidas organofosforados de interés en el país, dentro del intervalo de variación de los parámetros experimentales observados.

Materiales y Métodos

El CPF (su nombre comercial es Dursban) fue donado por Dow Chemical y tiene una pureza del 98% m/m. Debido a la baja solubilidad de CPF en agua (1.05-2 ppm) y a su valor de coeficiente de absorptividad, los espectros de absorbancia UV-vis arrojan absorbancias demasiado pequeñas como para trabajar en estas condiciones. Es por eso que se procedió a realizar soluciones utilizando metanol como solvente (en dicho solvente la solubilidad asciende a un valor más de un millón de veces mayor que aquel correspondiente a agua) y luego se buscó una mezcla metanol-agua que permitiera obtener concentraciones del compuesto disuelto entre 10^{-5} y 10^{-4} M, la cual fue metanol: H₂O 5:5.

Se realizaron los ensayos de fotólisis irradiando las muestras con tubos fluorescentes como fuente de luz UV. Las muestras fueron fotolizadas a agitación constante. La temperatura del sistema también se mantuvo constante utilizando un sistema de refrigeración por circulación de agua fría por sobre la solución. Se tomaron muestras a diferentes tiempos durante la degradación las que se midieron espectrofotométricamente en un equipo UV-Vis *Shimadzu Pharmaspec 1700* a las longitudes de onda de 230 y 290 nm para determinar la concentración de CPF remanente. En el caso de las mezclas metanol-H₂O, se midió, además, el pH (pH-metro *Metrohm 744*) para cada muestra tomada durante la fotólisis.

Para cada concentración de CPF se realizó el ensayo de hidrólisis en oscuridad a la misma temperatura durante al menos el tiempo mínimo requerido para que la fotólisis llegara hasta consumo total de reactivo.

Se desarrolló un método de análisis de las muestras fotolizadas y de los controles por HPLC-MS. Se utilizó un equipo Agilent HP 1100 con detector de arreglo de diodos y espectrometría de masas por *electrospray*, con una columna *Zorbax Bonus RP* (fase reversa) y una fase móvil de ácido acético 0,1% y metanol operado con rampa creciente en el porcentaje de metanol. La columna se termostató a 28 °C. La detección de picos de los cromatogramas por UV-vis fue establecida a las longitudes de onda de: 230, 290 y 375 nm. El espectrómetro de masas se utilizó en modo positivo.

Resultados y Discusión

En todos los ensayos se observa un decaimiento exponencial de la absorbancia con el tiempo (Figuras 1 y 2). Se determinó que dicho decaimiento es de orden 1 respecto al reactivo. Los valores de la constante de velocidad para la fotodegradación, k , obtenidos para cada caso son: $k = 1,65 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (en la mezcla metanol-H₂O) y $k = 1,01 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (en metanol).

En los ensayos en metanol puro se observó que a medida que decrecen las bandas de CPF aparece una banda a 375 nm, la cual llega un máximo y comienza a disminuir hasta desaparecer por completo (Figura 3). Esto implica la presencia de un intermediario en el mecanismo de fotólisis que no aparece en los ensayos realizados en la mezcla metanol-agua (Figura 4). Los ensayos realizados en oscuridad muestran un ligero incremento de la absorbancia a la longitud de onda de medida durante los tiempos correspondientes a la fotodegradación. Esto nos permite atribuir a priori la desaparición de las bandas a un proceso principalmente fotolítico. Los ensayos fueron realizados a 25 °C y a 42 °C y no se observaron diferencias significativas entre los valores de las constantes k obtenidas a ambas temperaturas. Durante la fotólisis de las soluciones en metanol-H₂O se observa un decaimiento del pH con el tiempo que se puede asociar a la formación de productos de fotodegradación ácidos.

Figura 1. Decaimiento de absorbancia de [CPF] = $9,62 \cdot 10^{-5}$ M en metanol.

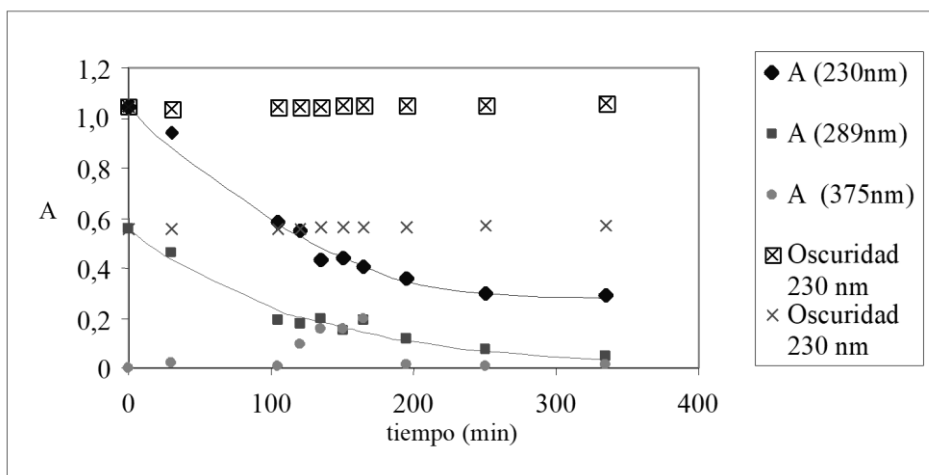
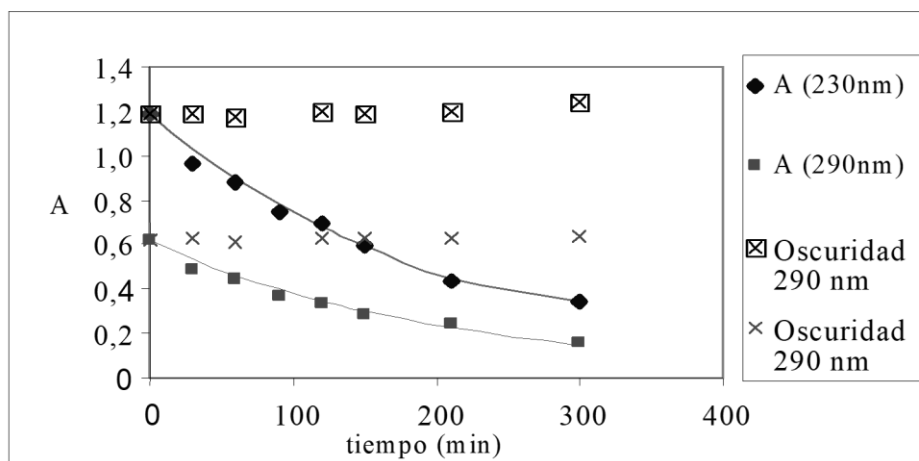


Figura 2. Decaimiento de absorbancia de [CPF] = $1,04 \cdot 10^{-4}$ M en Metanol-Aguan 5:5.



Los productos de la reacción se separaron por HPLC y fueron identificados cuatro productos de menor peso molecular y mayor polaridad que el CPF. Del análisis de los cromatogramas y espectros se determinó que los productos de fotodegradación de CPF en ambos solventes empleados son los mismos, siendo identificado como uno de los principales productos el ácido O, O- dietil fósforotioico (Figura 5). Se ha propuesto un mecanismo para la reacción de fotólisis en cada solvente empleado.

Figura 3. Curvas de absorbancia vs longitud de onda de $[CPF] = 9,62 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ en metanol a diferentes tiempos de reacción.

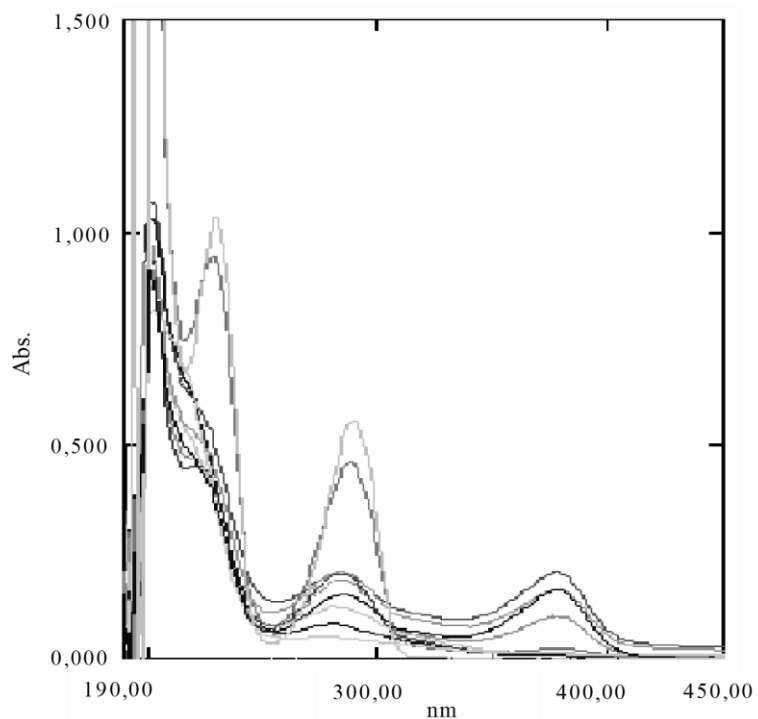


Figura 4. Curvas de absorbancia vs longitud de onda de $[CPF] = 1,04 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ en mezcla metanol- agua a diferentes tiempos de reacción

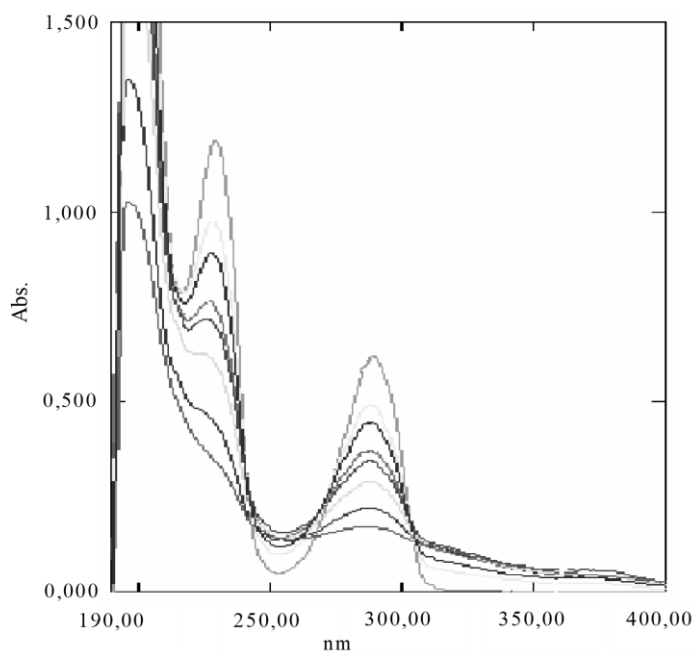
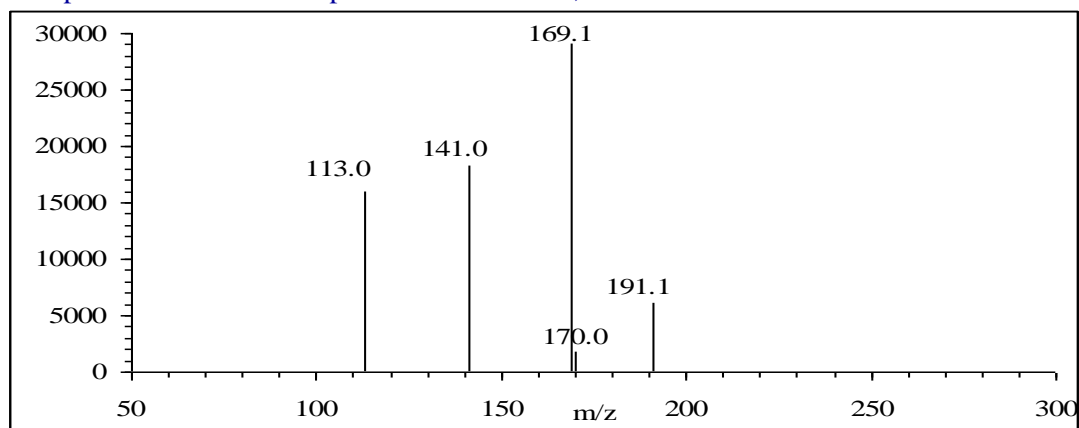


Figura 5. Espectro de masas correspondiente al ácido O, O-dietil fósforotioico



Bibliografía

- Armbrust, K. L., 2000. Pesticide Hydroxyl Radical Rate Constants: Measurements and Estimates of their Importance in Aquatic Environments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19, 2175-2180.
- Asperger, A., Efer, J., Koal, T., Engewald, W., 2001. On the signal response of various pesticides in electrospray and atmospheric pressure chemical ionization depending on the flow-rate of eluent applied in liquid chromatography- tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 937, 65-72.
- Bravo, R. et al., 2005. Quantification of phenolic metabolites of environmental chemicals in human urine using gas chromatography- tandem mass spectrometry and isotope dilution quantification. *Journal of Chromatography B*, 820, 229-236.
- Chambers, W.H., 1992. Organophosphorus Compounds: An Overview. In: Chambers, J.E., Levi, P.E. (Eds.), *Organophosphates, Chemistry, Fate, and Effects*. Academic Press, San Diego, pp. 3-17.
- Doong, R., Chang, W., 1997. Photoassisted titanium dioxide mediated degradation of organophosphorus pesticides by hydrogen peroxide. *J. Photochem. Photobiol. A*, 107, 239-244.
- Durand, G., Abad, J.L., Sanchez-Baeza, F., Messeguer, A., Barcelo, D., 1994. Unequivocal identification of compounds formed in the photodegradation of fenitrothion in water/ methanol and proposal of selected transformation pathways. *J. Agric. Food Chem.* 42, 814-821.
- Freed, V.H., Chiou, C.T., Schmedding, D.W., 1979. Degradation of selected organophosphate pesticides in water and soil. *J. Agric. Food Chem.* 27, 706-708.
- Givens, R.S., Kueper, L.W., 1993. Photochemistry of phosphate esters. *Chem. Rev.* 93, 55-66
- Mengyue, Z., Shifu, C., Yaowu, T., 1995. Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using thin film of TiO₂. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 64, 339-344.
- Ohkura, K., Seki, K., Terashima, M., Kanaoka, Y., 1991. Direct Photolysis of Halopyridines in Solutions; Generation of 2-Pyridyl Cation. *Chem. Pharm. Bull.* 39 (12), 3168-3169.
- Pehkonen, S.O., Zhang, Q., 2002. The degradation of organophosphorus pesticides in natural waters: A critical review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 32 (1), 17-72.
- Racke, K.D., 1992. Degradation of organophosphorus insecticides in environmental matrices. In: Chambers, J.E., Levi, P.E. (Eds.), *Organophosphates, Chemistry, Fate, and Effects*. Academic Press, San Diego, pp. 47-73.
- Walia, S., Dureja, P., Mukerjee, S. K., 1988. New Photodegradation Products of Chlorpyrifos and their Detection on Glass, Soil, and Leaf Surfaces. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 17, 183-188.

EFFECTO DE LA RESTAURACIÓN DE SUELO CONTAMINADO CON PETRÓLEO EN EL SUELO Y EN LA VEGETACIÓN EN TABASCO, MÉXICO

Antonio Trujillo-Narcía¹, María del Carmen Rivera-Cruz², y Eduardo Maldonado Chávez³

¹ Profesor Investigador. *Campus* Tabasco, Universidad Autónoma de Guadalajara. México. anarcia@uag.mx.

² Profesor Investigador. *Campus* Tabasco, Colegio de Postgraduados. México. Correo: mariari@colpos.mx.

³ Estudiante Maestría en Ciencias en Producción Agroalimentaria en el Trópico. *Campus* Tabasco, Colegio de Postgraduados. México.

Effect of restoration of polluted-oil soil in soil and vegetation at Tabasco, México

Abstract

*A comparative study to evaluate the efficiency of the commercial restoration of an anthraquic Gleyic soil polluted with spilled raw petroleum of pipelines during 22 years was carried out. It was applied technology of biochemical degradation and treatment of the soil in cells. pH and soil organic matter (%), total petroleum hydrocarbons (TPH) (mg kg⁻¹ DM), plant diversity, plant biomass and the total populations (colony former units, CFU) of bacteria and fungi, before (April 2002) and after the restoration (April 2004) were evaluated. The removal of the total petroleum hydrocarbons was not efficient by means of the desorption for cleaning with a chemical substance and neither through the bio-stimulation for addition of a commercial mineral fertilizer (17-17-17) and manure of bovine livestock. The contamination was increased in the originally less polluted soil. The concentrations of TPH in restored soils confirm that the restoration was not efficient. It didn't get the permissible limits indicated in the Mexican environmental normativity. The potential hydrogen was not modified. The mechanical treatment of the soil organic matter originated its destruction, it diminished the natural fertility of the soil, and puddles were also formed, decreasing until 30% the volume of the treated soil, which modified the use of the soil. It diminished the plant biomass significantly and CFU of the rhizospheric bacteria. The total populations of fungi increased significantly, that which suggests bigger capacity of adaptation to polluted soils with petroleum. **Key words:** Biochemical degradation, bacteria, fungi, plant diversity, soil organic matter, soil pH.*

Introducción

El suelo contaminado con petróleo es aquel que tiene hidrocarburos que afectan la naturaleza del suelo. El origen del petróleo derramado en el suelo puede ser por descarga, liberación, rebose, achique o vaciamiento de hidrocarburos (Diario Oficial, 2005). Los derrames pueden ocurrir por rompimiento de oleoductos, accidentes de vehículos que transportan petróleo o sus derivados en tanques en las carreteras, por derrames de petróleo de los tanques de almacenamiento o por daño de los oleoductos durante el uso de maquinaria en áreas agrícolas (Chaîneau *et al.*, 2003; Rivera-Espinoza y Dendooven, 2004). En México de 1993 a 2003 sucedieron 5,361 emergencias ambientales, de las cuales el 22% ocurrió en el estado de Tabasco (PROFEPA, 2005), que es la región petrolera terrestre más importante de México con un volumen de producción diaria de 447,273 de barriles (INEGI, 2003), que representa el 18% del total. Los riesgos inherentes de la industria petrolera en el estado de Tabasco están asociados con la falta de mantenimiento de los oleoductos y de las instalaciones de recepción del petróleo y su transformación como son las baterías y las petroquímicas. Asimismo, porque el régimen fiscal de la empresa Petróleos Mexicanos no permite la inversión para el mantenimiento de los ductos (Trujillo-Narcía y Rivera-Cruz, 2005). En este contexto, en Tabasco la contaminación del suelo ocurre desde hace 50 años debido a los derrames de los desperdicios de perforación acumulados en las presas de los pozos petroleros, por la filtración de agua aceitosa a través de los bordos y fondos de las presas de los pozos petroleros, por rotura de los oleoductos. Lo anterior se incrementa debido a la corrosión de los ductos por la humedad alta del suelo, además por la dispersión del petróleo por el agua a través del suelo y por la advección sobre los cuerpos de agua (Trujillo *et al.*, 1995; Rivera-Cruz, 2004). La legislación federal mexicana (LGEEPA, 2005) establece que quien realice obras o actividades que afecten o puedan afectar el ambiente, está obligado a reparar los daños que cause, de modo que se asegure una productividad óptima y sostenida. La descontaminación del suelo se basa en la restauración, que es el conjunto de actividades tendientes a la recuperación y restablecimiento de las condiciones que propicien la evolución y continuidad de los procesos naturales. Los suelos contaminados con petróleo

deberán recibir las acciones necesarias para recuperar o restablecer sus condiciones (LGEEPA, 2005). La norma ambiental mexicana NOM-138-SEMARNAT/SS-2003 (Diario Oficial, 2005) indica que el suelo que rebase los límites máximos permisibles de hidrocarburos debe ser restaurado. Se considera restaurado cuando la fracción pesada del petróleo no rebase 3,000 mg kg⁻¹ en suelo con usos agrícola o residencial; 2 mg kg⁻¹ de benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno e indeno (1,2,3-cd)pireno y 8 mg kg⁻¹ de benzo(a)pireno en suelos con usos agrícola o residencial. El objetivo del presente estudio fue evaluar la eficiencia de la restauración de un Gleysol antráquico (Rivera-Cruz *et al.*, 2005) contaminado hasta con 79457 mg kg⁻¹ de hidrocarburos totales del petróleo (Rivera-Cruz *et al.*, 2003) originados por derrames crónicos de petróleo (derrames frecuentes desde hace 22 años) desde 10 oleoductos de 4 a 18 pulgadas de diámetro.

MATERIALES Y MÉTODOS

Localización geográfica: Este estudio se realizó en una extensión de 6.25 hectáreas de un suelo aldeaño al sureste del Complejo Procesador de Gas La Venta, Tabasco, México. Se localiza en las coordenadas geográficas 18° 04' a 18° 05' N y 94° 02' a 94° 03' O. Se realizaron dos estudios en el mismo sitio para comparar la eficiencia de la restauración, el primero con suelo contaminado, antes de la restauración (abril 2002) y el segundo después de la restauración (abril 2004).

Tecnología de restauración de suelo: La restauración del suelo fue realizada por una empresa privada contratada por la paraestatal Petróleos Mexicanos. La tecnología aplicada se denomina *Degradación Bioquímica*, la cual fue autorizada por la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. La tecnología consistió en el suministro, adición y mezclado mecánico de un producto químico biodegradable, no tóxico, que permite por una parte la desorción de los hidrocarburos líquidos presentes en el material tratado, por otra parte su oxidación. Asimismo, el suministro, adición y mezclado de abono orgánico (estiércol de ganado bovino) y/o inorgánico (fertilizante comercial 17-17-17 de N, P y K, respectivamente), para proveer a los microorganismos autóctonos de los macronutrientes y micronutrientes necesarios para un proceso metabólico aerobio eficiente, que conduzca a la degradación del petróleo a compuestos más simples como agua y dióxido de carbono. El suelo contaminado se trasladó a celdas de tratamiento, el suelo se removió con maquinaria pesada y se adicionó el producto químico biodegradable con una motobomba con salida de 2 pulgadas de diámetro.

Etapas de estudio: Cada uno de los dos estudios consistieron en cuatro fases secuenciales: 1) muestreos de suelo rizosférico y suelo para análisis químico y físico; 2) estudio de la diversidad vegetal y colecta de biomasa vegetal; 3) análisis del pH, materia orgánica e hidrocarburos en el suelo, 4) cuantificación de las poblaciones de bacterias y hongos en suelo rizosférico.

Muestreos de suelo rizosférico y suelo para análisis químico: El estudio realizado durante abril de 2002 se basó en la determinación de los hidrocarburos totales del petróleo (HTP) en la muestra superficial de 0 a 0.30 m de profundidad. El muestreo fue dirigido. Esta información permitió dividir las 6.25 hectáreas en 4 áreas: Área 1 sin contaminación (150 mg kg⁻¹ de HTP); área 2 con 2791 mg kg⁻¹ de HTP; área 3 con 9035 mg kg⁻¹ y área 4 con 79457 mg kg⁻¹ de HTP. Se determinó mediante el método analítico EPA 418.1 modificado (EPA, 1986). El suelo rizosférico se colectó y se introdujo en frascos de vidrio esterilizados, después se etiquetó y se preservó en campo en hielera con hielo, en laboratorio se preservó a 4 °C en refrigerador. El suelo para la cuantificación de los hidrocarburos se colectó de la capa superficial (0-0.3 m), se introdujo en frascos de vidrio color ámbar, se etiquetaron y se preservaron en campo en hielera con hielo. En laboratorio se preservaron a 4 °C en refrigerador.

Estudio de la diversidad vegetal y colecta de biomasa vegetal: Se determinó en campo la cobertura vegetal, mediante el metro cuadrado, durante abril de 2002 (antes de restauración) y en abril de 2004 (después de la restauración del suelo). La diversidad vegetal se midió con el índice de Simpson [$D = \Sigma(n_i/N)^2$] (Stiling, 1999). Se colectó la biomasa vegetal de 5 repeticiones en cada una de las 4 áreas, se secó en estufa a 70 °C durante 48 horas.

Análisis del pH, materia orgánica e hidrocarburos del suelo: El análisis del pH se determinó por potenciometría y la materia orgánica por el método de Walkley y Black (Diario Oficial, 2002), la materia orgánica de suelos orgánicos por combustión seca en mufla (Nelson y Sommers, 1982). La extracción de los hidrocarburos se realizó con CCl_4 (Merck para análisis) en Soxhlet a los 7 días después de la colecta. La cuantificación se realizó en la longitud de onda 2930 cm^{-1} en un espectrofotómetro infrarrojo *Buck Scientific* modelo 500. La sensibilidad fue de 10 mg kg^{-1} , la recuperación de los HTP varió de 79 a 93%.

Cuantificación de las poblaciones de bacterias y hongos en suelo rizosférico: Las poblaciones rizosféricas de bacterias y hongos se cuantificaron mediante el método de conteo de células vivas por siembra en superficie (Madigan *et al.*, 1998). Los medios de cultivos utilizados fueron agar nutriente para bacterias totales (Manual Difco, 1953 cit. Johnson y Curl, 1972) y papa dextrosa agar para hongos totales (Riker y Riker, 1936 cit. Johnson y Curl, 1972). El conteo de viables se realizó por conteo de las unidades formadoras de colonias (UFC) expresadas en la superficie de la caja Petri, luego se transformó a UFC g^{-1} de suelo seco. El conteo se efectuó con contador de colonias Darkfield Québec (Cia American Optical).

Variables evaluadas: Los indicadores utilizados para medir la eficiencia de la restauración del suelo son el pH y la materia orgánica (%) del suelo, la concentración de HTP (mg kg^{-1} , peso seco), la diversidad vegetal, la biomasa vegetal y la diversidad microbiana (bacterias y hongos), antes y después de la restauración.

Resultados y Discusión

Hidrocarburos totales del petróleo en el suelo: La tecnología de restauración de degradación bioquímica no disminuyó la concentración de los hidrocarburos totales del petróleo, al contrario se incrementó hasta 21 veces en el Área 2, donde antes de la restauración se encontraron 2791 mg kg^{-1} de HTP y después de la restauración 58215 mg kg^{-1} de HTP (Cuadro 1). Aunque el área 4 fue la más contaminada al inicio, con la restauración disminuyó 3.6 veces, sin embargo rebasó la concentración máxima permisible de 3000 mg kg^{-1} HTP para suelos con uso agrícola de acuerdo con la normatividad mexicana (Diario Oficial, 2005). Estos resultados sugieren que la restauración del suelo contaminado no fue eficiente, posiblemente por la dispersión del petróleo por el movimiento de la maquinaria pesada y porque parece ser que los lixiviados de la celda de tratamiento fueron liberados hacia las áreas aledañas. Por otra parte es posible que la eliminación de la capa orgánica del suelo superficial (0.0-0.3 m), que formó una depresión natural llena de agua, haya dispersado por advección el petróleo sobrenadante, de modo que afectó suelo con menor cantidad de petróleo.

pH y materia orgánica del suelo: El potencial hidrógeno del suelo no fue modificado por la adición del producto químico biodegradable ni por el abono orgánico de estiércol de ganado bovino (Cuadro 1). El pH permaneció fuertemente ácido (< 5.9) (Diario Oficial, 2002). Estos valores de fuerte acidez coinciden con los obtenidos por Trujillo (1998) en Histosoles tértricos e Histosoles fibricos sin derrames de petróleo y por Rivera-Cruz (2004) en Gleysoles histi-orthiéutrico (abruptico) sin contaminación. Estos valores de acidez posiblemente están relacionados con la disociación de los grupos funcionales carboxilo y fenol del ácido húmico de la materia orgánica, de modo que puede formar cargas negativas (Bohn *et al.*, 1993). La materia orgánica disminuyó severamente en las 4 áreas (Cuadro 1). La materia orgánica desapareció debido a que fue extraída del suelo contaminado, fue transportada a la celda de tratamiento, ahí fue destruida por la remoción constante con maquinaria pesada. Además la adición del producto químico pudo haber contribuido a la fragmentación. La eliminación de la materia orgánica es un efecto negativo de la restauración de suelos, disminuyó la fertilidad del suelo, además disminuyó el volumen del suelo tratado, el suelo regresado al sitio de la extracción no llenó el espacio vacío, quedó un área cóncava que se inunda durante el periodo de lluvias. Esta restauración no cumplió con la normatividad ambiental mexicana (NOM-138-SEMARNAT/SS-2003) porque originó otras alteraciones que no existían antes de la restauración. Originó cambio de uso del suelo. De suelo orgánico contaminado fue cambiado a cuerpo de agua.

Cuadro 1. Concentración de petróleo y valores del potencial hidrógeno y de materia orgánica del suelo superficial (0-0.3 m de profundidad)						
Área	Suelo contaminado (Abril 2002)			Suelo restaurado (Abril 2004)		
	HTP (mg kg ⁻¹)	pH	Materia orgánica (%)	HTP (mg kg ⁻¹)	pH	Materia orgánica (%)
1	150	5.0	3.45	17850	4.9	0.85
2	2791	4.6	28.3	58215	4.8	0.69
3	9035	4.7	44.0	25678	4.9	1.75
4	79457	4.2	84.0	22181	4.7	1.49

Diversidad vegetal y biomasa seca: La diversidad vegetal después de la restauración del suelo se incrementó en 3 de las 4 áreas (Cuadro 2). Se mantuvieron los dos pastos [“alemán” (*Echinochloa polystachya*) y “egipto” (*Brachiaria purpurescens*)] sembrados para uso de la ganadería bovina. La cobertura de ambos pastos después de la restauración varió de 10 a 50%. En general los dos pastos no se establecieron adecuadamente en las Áreas 1 y 2, parece ser que está asociado con la presencia de petróleo, pero sobre todo a cambios drásticos no medidos en el suelo muy arcilloso, con apariencia de mucha dureza y muy agrietado en suelo seco. Es importante destacar el incremento de mayor diversidad vegetal en el Área 1, de 2 a 12 especies vegetales. La mayoría de las 10 nuevas especies pertenecen a las familias botánicas *Poaceae* y *Asteraceae* (Cuadro 2). El incremento de la diversidad vegetal puede estar asociado con la dispersión de semilla a través del agua y su deposición en el suelo hasta con 17850 mg kg⁻¹ de HTP, aunque también podrían estar relacionadas las 3 especies de la Familia botánica *Asteraceae* con la dispersión de plantas localizadas en áreas aledañas al Área 1. La biomasa seca vegetal disminuyó en las 4 áreas después de la restauración (Cuadro 2). La menor disminución fue 18% en el Área 4, quizá porque la contaminación disminuyó de 79457 a 22181 mg kg⁻¹ HTP, pero la biomasa seca decreció hasta 276 % en el Área 1, donde la contaminación con petróleo se incrementó de 150 a 17850 mg kg⁻¹ de HTP.

Poblaciones microbianas: El estudio de las poblaciones microbianas se realizó de suelos rizosféricos de las cinco especies vegetales más importantes por cobertura (Cuadros 3 y 4). La población de bacterias rizosféricas disminuyeron en las áreas donde se incrementó la concentración de petróleo después de la restauración, y aumentó donde disminuyó la presencia de petróleo. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Rivera-Cruz *et al.* (2002a) en la rizosfera de los pastos alemán (*Echinochloa polystachya*) y cabezón (*Paspalum virgatum*) en Gleysoles contaminados con derrames crónicos hasta con 322,841 mg kg⁻¹ HTP. Se encontró la misma tendencia en suelos del horizonte superficial de Gleysoles contaminados con petróleo respecto a Gleysoles no contaminados (Rivera-Cruz *et al.*, 2002b). Las poblaciones de hongos aumentaron con el incremento de la concentración de petróleo en el suelo (Cuadro 4). El pH ácido del suelo parece ser que no influyó en la población de hongos rizosféricos. El petróleo promovió mayor población de hongos.

Conclusiones

La restauración del suelo mediante la tecnología de degradación bioquímica no fue eficiente porque transfirió petróleo a suelo sin contaminación y a suelo con menor contaminación. Parece ser que la desorción por el producto químico aplicado y la oxidación del petróleo fueron incompletos durante el tratamiento del suelo en la celda. El potencial hidrógeno no fue modificado. Generó mayores alteraciones porque se eliminó el horizonte orgánico superficial del suelo, que aunque contaminada era la parte fértil del suelo. El uso del suelo fue alterado porque se formó un cuerpo de agua hasta de medio metro de profundidad, debido a que la materia orgánica fue destruida y ya no llenó el hueco donde se realizó la extracción del suelo contaminado. Disminuyó la biomasa vegetal y también disminuyó la población total de las bacterias rizosféricas. Se incrementó la población total de los hongos rizosféricos.

Cuadro 2. Diversidad vegetal, cobertura, índice de diversidad y biomasa seca antes y después de la restauración del suelo contaminado con petróleo.

Especie vegetal	Suelo contaminado (Abril 2002)				Suelo restaurado (Abril 2004)			
	Áreas contaminadas				Áreas restauradas			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Pasto alemán (<i>Echinochloa polystachya</i>)	95*	93	3	5	20	30	40	10
Pasto egipcio (<i>Brachiaria purpurescens</i>)			50		50	30	20	10
Pasto salisaca (Poaceae)					20	20	20	10
Cebollín (<i>Cyperus</i> sp)			2	40	1	3		10
Tulillo (<i>Cyperus articulatus</i>)		2	40	20				50
Espadaño (<i>Typha latifolia</i>)				30				
Florequilla (Asteraceae)	5	2	2					5
Tule (Juncaceae)				3		14		
Chipilín silvestre (<i>Crotalaria incana</i>)		3						
Zarza (<i>Mimosa pigra</i>)			3	2				
Ojilla (<i>Thalia geniculata</i>)							15	
Camalote (<i>Paspalum fasciculatum</i>)					1			5
Pelo de burro (Poaceae)					1			
Malva (Malvaceae)					1			
Flor morada (Asteraceae)					1	3	5	
Flor bellota (Asteraceae)					1			
Espinosa (Fabaceae, Mimosoideae)					1			
Tres lomos (Asteraceae)					1			
Zacate (Poaceae)					2			
HTP (mg kg ⁻¹ , base seca)	150	2791	9035	79457	17850	58215	25678	22181
Diversidad (número de especies)	2	4	6	6	12	6	5	7
Índice de Simpson (% cobertura)	0.905	0.866	0.413	0.294	0.331	0.241	0.265	0.295
Biomasa seca (gramos)	2,350	2,300	1,905	1,053	850	855	1,773	893

* Porcentaje de cobertura

Cuadro 3. Poblaciones totales de bacterias en suelos rizosféricos contaminados y restaurados.

Especie vegetal	Suelo contaminado (Abril 2002)				Suelo restaurado (Abril 2004)			
	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4
	Hidrocarburos Totales del Petróleo (mg kg ⁻¹ base seca)							
	150	2791	9035	79457	17850	58215	25678	22181
	Unidades Formadoras de Colonia (gramo rizosfera seca)							
Pasto alemán (<i>E. polystachya</i>)	22x10 ⁵	73x10 ⁴	17x10 ⁴	79x10 ³	27x10 ⁴	36x10 ⁴	89x10 ³	31x10 ⁴
Pasto egipcio (<i>B. purpurescens</i>)	-	-	89x10 ⁵	-	33x10 ⁴	32x10 ³	61x10 ³	80x10 ⁴
Ojilla (<i>Thalia geniculata</i>)	-	-	-	-	-	-	23x10 ⁴	-
Tulillo (<i>Cyperus articulatus</i>)	-	89x10 ³	19x10 ⁴	34x10 ⁴	-	-	-	19x10 ⁴
Cebollín (<i>Cyperus</i> sp)	-	-	70x10 ³	25x10 ²	44x10 ⁴	31x10 ²	-	95x10 ³

Cuadro 4. Poblaciones totales de hongos en suelos rizosféricos contaminado y restaurado.

Especie vegetal	Suelo contaminado (Abril 2002)				Suelo restaurado (Abril 2004)			
	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4
	Hidrocarburos del petróleo (mg kg ⁻¹ base seca)							
	150	2791	9035	79457	17850	58215	25678	22181
	Unidades Formadoras de Colonia (gramo rizosfera seca)							
Pasto alemán (<i>E. polystachya</i>)	51x10 ²	51x10 ²	54x10 ²	20x10 ³	13x10 ³	12x10 ³	50x10 ²	55x10
Pasto egipcio (<i>B. purpurescens</i>)	-	-	11x10 ²	-	44x10 ³	69x10 ²	37x10 ³	55x10
Ojilla (<i>Thalia geniculata</i>)	-	-	-	-	-	-	16x10 ³	-
Tulillo (<i>Cyperus articulatus</i>)	-	70x10 ²	33x10 ²	35x10 ³	-	-	-	41x10 ²
Cebollín (<i>Cyperus</i> sp)	-	-	19x10 ²	77x10	24x10 ³	88x10 ²	-	75x10

Bibliografía

- Bohn, H. L., McNeal, B. L. y G. A. 1993. Química del suelo. 1a. ed. esp. M. Sánchez O. (trad.). LIMUSA Grupo Noriega Editores. México, D. F. 370 pp.
- Chaîneau, H. C., Yepremian, C., Vidalie, J. F., Ducreux, J. y Ballerini, D. 2003. Bioremediation of crude oil-polluted soil: Biodegradation, leaching and toxicity assessments. *Water Air Soil Poll.* 144: 419-440
- Diario Oficial. 2002. NOM-021-RECNAT-2000. Norma Oficial Mexicana NOM-021-RECNAT-2000, Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudio, muestreo y análisis. 31 diciembre 2002. 2a. Sección. pp. 1-75.
- Diario Oficial. 2005. NOM-138-SEMARNAT/SS-2003. Norma Oficial Mexicana NOM-138-SEMARNAT/SS-2003, Límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y las especificaciones para su caracterización y remediación. 30 marzo 2005. 1a. Sección, pp. 1-21.
- EPA (*Environmental Protection Agency*). 1986. Meted 418.1 mod. Petroleum Hydrocarbons, Total Recoverable Spectrophotometric Infrared. 8 pp.
- INEGI. 2003. Anuario Estadístico Tabasco edición 2003. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. Gobierno del Estado de Tabasco. Aguascalientes, Ags., México. 452 p. + Glosario
- Johnson, L. F. y Curl, E. A. 1972. Methods for Research on the Ecology of soil-borne. Plant Pathogens. Burgess. Publishing Company. Minneapolis, MN. USA. 247 pp.
- LGEEPA. 2005. Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente. Última reforma Diario Oficial de la Federación 7 diciembre 2005. México, D. F. 94 pp.
- Madigan, M.T., Martinko, J. M. y Parker, J. 1998. Brock. Biología de los Microorganismos. M. Gacto F.I. García A., T. González V. R. Guerrero M. y M. Sánchez P. (trad.). 8a. ed. rev. y aum. Prentice Hall Iberia. Madrid, España. 1064 pp.
- Nelson, D. W. y Sommers, L. E. 1982. Total carbon, organic carbon, and organic matter. En: A. L. Page (ed.). Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties. 2nd ed. ASA. SSSA. Madison, WI, USA. pp. 539-579.
- PEMEX. 2003. Petróleos Mexicanos Informe Anual 2003. 56 pp.
- PROFEPA.2005. www.profepa.gob.mx.
- Rivera-Cruz, M. del C., Ferrera-Cerrato, R., Volke, H. V., Rodríguez, V. R. Y Fernández, L. L. 2002a. Adaptación y selección de microorganismos autóctonos en medios enriquecidos con petróleo crudo. *Terra* 20: 423-434
- Rivera-Cruz, M. del C., Ferrera-Cerrato, R., Volke-Haller, V., Fernández Linares, L. y Rodríguez-Vázquez, R. 2002b. Poblaciones microbianas en perfiles de suelos afectados por hidrocarburos del petróleo en el estado de Tabasco, México. *Agrociencia* 36: 149-160
- Rivera-Cruz, M. del C., Trujillo-Narcía, A., Ojeda, M. M. E. y Hernández, de la C. J. F. 2003. Fitotoxicidad del petróleo en suelos de Tabasco, México. En: Memoria III Congreso Iberoamericano de Física y Química Ambiental. Tlaxcala, México. Pp. 96-102.
- Rivera-Cruz, M. del C. 2004. Clasificación de suelos tropicales influenciados por derrames de petróleo en Tabasco. *Tecnociencia Universitaria*. III (7): 4-25
- Rivera-Cruz, M. del C., Trujillo-Narcía, A., Miranda, de la C. M. A. y Maldonado, C. E. 2005. Evaluación toxicológica de suelos contaminados con petróleos nuevo e intemperizado mediante ensayos con leguminosas. *Interciencia* 30: 326-331.
- Rivera-Espinoza, Y., y Dendooven, L. 2004. Dynamics of carbon, nitrogen and hydrocarbons in diesel-contaminated soil amended with biosolids and maize. *Chemosphere* 54: 379-376
- Stiling, P. 1999. Ecology. Theories and Applications. Third ed. Prentice-Hall, Inc. New Jersey, USA. 638 p.
- Trujillo, N. A. 1998. Histosoles de Tabasco. Taxonomía, química y origen botánico. In Memoria XVI Reunión Científica Tecnológica Forestal y Agropecuaria Tabasco98. INIFAP Tabasco. Villahermosa, Tab. México. pp. 213-227.
- Trujillo, N. A., Zavala, C. J. y Lagunes, E. L. del C. 1995. Contaminación de suelos por metales pesados e hidrocarburos aromáticos en Tabasco. En: Memoria VIII Reunión Científica-Tecnológica Forestal y Agropecuaria. INIFAP Tabasco. Villahermosa, Tab. México. pp. 45-52.
- Trujillo-Narcía, A. y Rivera-Cruz, M. del C. 2005. Evaluación de daños ambientales causados por un derrame de petróleo en Histosoles en el campo petrolero La Venta, Tabasco. En: Memoria XVIII Reunión Científica-Tecnológica Forestal y Agropecuaria Tabasco 2005. INIFAP Tabasco. Villahermosa, Tab. México. pp. 324-340.

EVALUACIÓN DE ESPECIES SENSIBLES A METABOLITOS FITOTÓXICOS MEDIANTE BIOENSAYOS DE GERMINACIÓN

María Teresa VARNERO¹, Roberto ORELLANA¹, Claudia ROJAS¹, Claudia SANTIBÁÑEZ².

¹Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Agronómicas. Casilla 1004, Santiago, Chile. mvarnero@uchile.cl; rob_orellana@yahoo.com; claviarojas@yahoo.com,

²Centro de Investigación Minera y Metalúrgica, Parque Antonio Rabat 6500, Santiago, Chile. csantiba@uchile.cl.

Evaluation of sensitive species to phytotoxic metabolites by germination bio-essays

Abstract

*The bio-essays have arisen like an efficient tool, simple and cost-efficient method to verify the chemical maturity of compost. The objective of this work was to determine the most sensible species to the presence of phytotoxic compounds in three composted agro-industrial residues: residues of elaboration of instantaneous coffee (C), coffee residues mixed with fresh fruit (RF) and grape residues from wineries mixed with manure of broiler and wheat straw (G). Due to its intermediate state of degradation all these materials presented higher respiratory rates associated with phyto-toxic metabolites. Germination tests were made using radish (*Raphanus sativus* var. Cherry Belle); cucumber (*Cucumis sativus* var. Marketer); cabbage (*Brassica oleracea* var. Record III); watercress (*Nasturtium officinale*); lettuce (*Lactuca sativa* var. Four seasons). Ten seeds of each species were placed in Petri plates that contained 10 millilitres of the extracts obtained with each one of the agro-industrial residues in relation 1:5; during 4 days to 25 °C. Relative germination rates (PGR), Relative growth of fine roots (CRR) and Germination Index (IG) was determined. The averages of IG measured in all the extracts confirm the greater sensitivity of lettuce and radish (11.3% and 25.4% respectively) followed of watercress, cabbage, and cucumber (53.7%, 62,6% and 83.0% respectively). This sensitivity is mainly because of phyto-toxic compounds in the extract. Results showed that lettuce was very sensitive to extracts of RF and C, presenting significant differences with the other treatments. This suggests a greater potential of this species to be used in evaluations of organic phytotoxicity. Contrarily, cucumber evaluated in extracts RF and C, showed the highest tolerance with respect to IG. Key words: Germination index, phyto-toxic metabolites, germination bioassay.*

Introducción

La utilización de residuos bioprocesados como materias primas para la elaboración de sustratos requiere asegurar la calidad del compost a utilizar, comprobando la madurez química de estos materiales, que indique ausencia de metabolitos fitotóxicos, los cuales podrían afectar negativamente el desarrollo vegetal. Esta situación a menudo se puede observar cuando los materiales orgánicos se encuentran en fases intermedias de degradación, presentando una elevada tasa respiratoria, porque contienen un nivel de carbono y de energía que sustenta la actividad microbiana, reflejándose en los niveles de temperaturas internas que alcanzan las pilas de compost. Los efectos fitotóxicos de los residuos orgánicos son el resultado de la combinación de diversos factores (Zuconi *et al.*, 1981), entre los cuales se pueden citar, los metales pesados (Wollan *et al.*, 1978), el contenido de amonio (Wong *et al.*, 1983), niveles de sales (Adriano *et al.*, 1973) y la presencia de ácidos grasos de bajo peso molecular (Zuconi *et al.*, 1985). Estas sustancias debieran ser metabolizadas o inmovilizadas durante la etapa de maduración en el proceso de compostaje (Emino y Warman, 2004), por lo que el material orgánico estabilizado biológicamente presentaría baja o nula fitotoxicidad. Los bioensayos de germinación surgen como herramientas útiles y rápidas, que permiten verificar los efectos sinérgicos de estas sustancias fitotóxicas sobre la germinación y crecimiento de las plantas. No existe consenso respecto de las especies indicadoras que se han utilizado en los diversos bioensayos descritos en la literatura, así como los criterios de interpretación de los resultados obtenidos en dichas pruebas. Al respecto, algunos autores (Zuconi *et al.*, 1981; Tiquia, 2000; Emino y Warman, 2004) utilizan el Índice de Germinación (IG) para medir fitotoxicidad. Esta variable integra el porcentaje de germinación que mide una toxicidad severa y el crecimiento de radículas que determina una toxicidad moderada; con lo cual concluyen que representa una variable más sensible y completa para evaluar la madurez química en compost. En función de esto, Zuconi *et al.* (1981) establecen que valores de $IG \geq 80$ % indicarían la ausencia de fitotoxinas; valores de $50 \% \geq IG \leq 80$ % corresponderían a niveles intermedios y $IG \leq 50$ % representa un elevado nivel de fitotoxinas. El objetivo de este trabajo fue determinar la sensibilidad de algunas especies indicadoras a

metabolitos fitotóxicos presentes en tres residuos agroindustriales que se encontraban en proceso de compostaje.

Materiales y Métodos

Se realizaron ensayos de germinación utilizando las siguientes especies indicadoras: rabanito (*Raphanus sativus* var. Cherry Belle); pepino (*Cucumis sativus* var. Marketer); repollo (*Brassica oleracea* var. Record III); berro (*Nasturtium officinale*); lechuga (*Lactuca sativa* var. Cuatro estaciones).

Los materiales orgánicos correspondieron a residuos de elaboración de café instantáneo (C), mezcla de residuos de elaboración de café y residuos de fruta fresca (RF) y mezclas de hollejo, escobajo, pepa de uva, guano *broiler* y paja de trigo (G). Con estos materiales secos se prepararon extractos en proporciones de 1:5 relación residuos/agua destilada. Se colocaron 10 mL de cada extracto en placas Petri, las que contenían 10 semillas de las especies sobre papel filtro; éstas se compararon con un testigo con agua destilada. Se mantuvieron en cámaras de germinación durante 4 días a 25 °C. Se midió Porcentaje de Germinación Relativo (PGR), Crecimiento de Radícula Relativo (CRR) e Índice de Germinación (IG), según metodología descrita por Tiquia (2000):

$$\text{PGR} = \frac{\text{N}^\circ \text{ de semillas germinadas en el extracto}}{\text{N}^\circ \text{ de semillas germinadas en el testigo}} * 100$$

$$\text{CRR} = \frac{\text{Elongación de radículas en el extracto}}{\text{Elongación de radículas en el testigo}} * 100$$

$$\text{IG} = \frac{\text{PGR} * \text{CRR}}{100}$$

Cada uno de estos índices se evaluaron mediante análisis de varianza y la prueba de Tukey ($p < 0,05$)

Resultados t Discusión

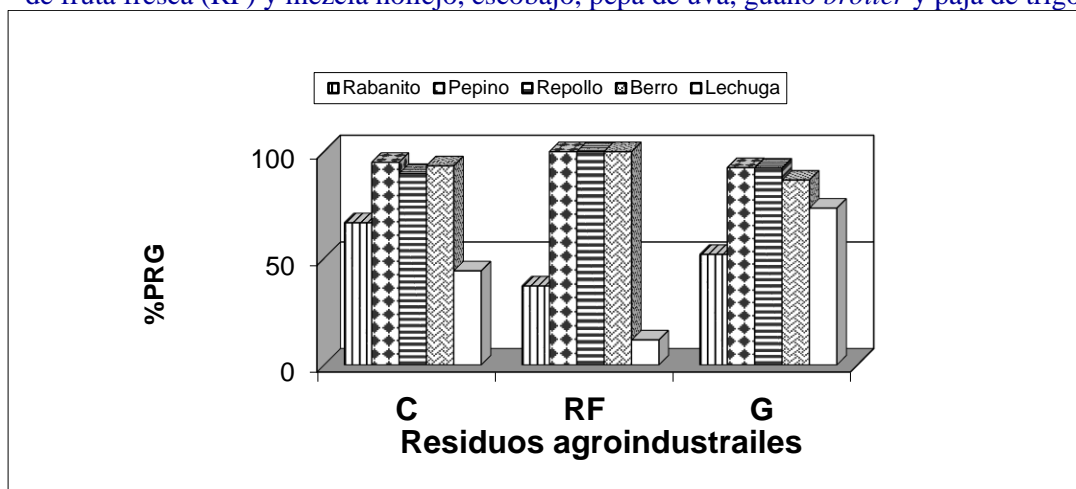
Los valores de materia orgánica (MO) que presentan los residuos agroindustriales (Cuadro 1), indicarían que aún existen fuentes de energía y de carbono para la actividad microbiológica de un proceso de compostaje, que no ha alcanzado la fase de maduración. Además, la tasa de respiración medida (Cuadro 1) indica que estos residuos no se han estabilizado biológicamente, debido a que alcanzan valores superiores a 8 mg C-CO₂/g M.O./día (INN, 2004).

Esto refleja la existencia de compuestos orgánicos en fases intermedias de biodegradación, algunos de los cuales podrían ser de carácter fitotóxico, provocando efectos negativos sobre la germinación y crecimiento vegetal, especialmente cuando se utilizan como materias primas para la elaboración de sustratos de uso agrícola. Los resultados obtenidos con las pruebas de fitotoxicidad realizadas demuestran que las especies indicadoras (Figuras 1, 2 y 3) no presentan igual sensibilidad frente a materiales orgánicos en proceso de biodegradación, cuando se evalúan con los diferentes parámetros de medición de fitotoxicidad. Posiblemente esto se puede atribuir a la naturaleza compleja de algunas especies más tolerantes y resistentes a condiciones extremas, originada por la producción de metabolitos fitotóxicos.

Cuadro 1. Algunos parámetros químicos y biológicos de los residuos agroindustriales.

Parámetros	C	RF	G
Humedad % (65°C)	33,6	35,5	24,9
pH (suspensión en H ₂ O en relación 1:5)	4,83	5,48	8,14
C.E. (dS/m; suspensión en H ₂ O en relación 1:5)	0,59	0,90	6,53
M.O. % (calcinación)	84,15	66,20	38,15
Desprendimiento de C-CO ₂ (mg C-CO ₂ / g M.O/ día)	73,31	82,07	86,83

Figura 1. Porcentaje Germinación Relativo (PGR) de las especies indicadoras, obtenidos con los extractos de residuos de café instantáneo (C), mezcla residuos de elaboración de café y residuos de fruta fresca (RF) y mezcla hollejo, escobajo, pepa de uva, guano *broiler* y paja de trigo (G).



Los PGR con semillas de rabanito y de lechuga (Figura 1) señalan que todos los extractos de residuos agroindustriales presentan una fitotoxicidad severa. En cambio, cuando se utilizan las otras especies indicadoras, estos residuos no afectarían negativamente el desarrollo vegetal. El efecto de los extractos en el crecimiento relativo de radículas (CRR) de las semillas de rabanito, de lechuga y de berro (Figura 2) es negativo, indicando una fitotoxicidad moderada para estas especies. La sensibilidad de las semillas de repollo se manifiesta en presencia de los extractos RF y G. En el caso de las semillas de pepino, sólo presentarían problemas con este último extracto; con lo cual esta especie sería más resistente y tolerante a condiciones adversas provocadas por la presencia de sustancias fitotóxicas. Esta situación se confirma cuando se establece el IG (Figura 3), variable que integra el PGR y el CRR. Según el criterio propuesto por Zuconni *et al* (1981), los valores de $IG \leq 80\%$ indicarían la presencia de fitotóxicos en el compost. Al respecto, los residuos vitivinícolas mezclados con guano y paja de trigo (G), sería el tratamiento con mayor nivel de fitotoxicidad, porque presenta los menores valores de IG en todas las especies indicadoras evaluadas. Además, se puede observar (Cuadro 1) que tienen mayor nivel de salinidad, con lo cual quedarían definidos, cuando se alcance la estabilidad biológica y madurez química, como compost clase B (INN, 2004), a diferencia de los otros dos residuos, que presentan bajos valores de salinidad, lo que les clasificaría como compost clase A (INN, 2004). Por lo tanto, el IG representaría una medida más adecuada para determinar niveles de sustancias fitotóxicas, especialmente con relación a niveles de sales, en materiales orgánicos que están enfocados a la utilización en macetas, almacigueras o base de sustratos hortofrutícolas, por lo cual el efecto que se produce en la rizosfera es mayor.

Si se considera que el IG (Zuconni *et al* 1981; Tiquia, 2000; Emino y Warman, 2004) representa un índice adecuado para evaluar la madurez química de los compost, porque permite establecer la mayor o menor sensibilidad de las especies indicadoras utilizadas, los promedios de IG medidos en todos los extractos (Cuadro 2) confirman la mayor sensibilidad de lechuga y rabanito (11,3 y 25,4 % respectivamente) seguidos de berro, repollo y pepino (53,7; 62,6 y 83,0 % respectivamente).

La separación de medias de IG demostró que los tratamientos en donde se incluía lechuga sobre extractos de RF y C presentaban diferencias significativas con los otros tratamientos, indicando su mayor potencial para ser utilizada en evaluaciones de fitotoxicidad. Con respecto al pepino evaluado en extractos RF y C, se obtuvieron altos valores de IG, que fueron significativamente distintos al resto de los tratamientos, cuestionando la sensibilidad de esta especie a la presencia de metabolitos fitotóxicos en materiales orgánicos en fase de biodegradación.

Figura 2. Crecimiento de Radícula Relativo (CRR) de las especies indicadoras, obtenidos con los extractos de residuos de café instantáneo (C), mezcla residuos de elaboración de café y residuos de fruta fresca (RF) y mezcla hollejo, escobajo, pepa de uva, guano *broiler* y paja de trigo (G).

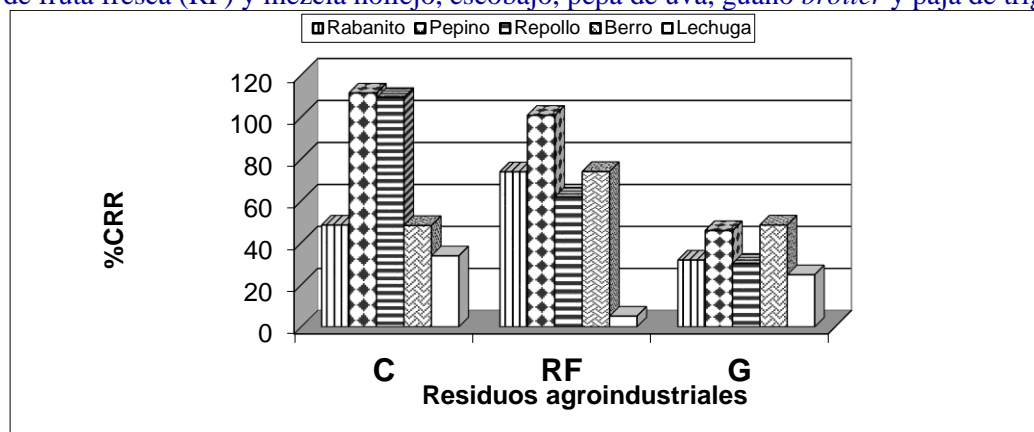
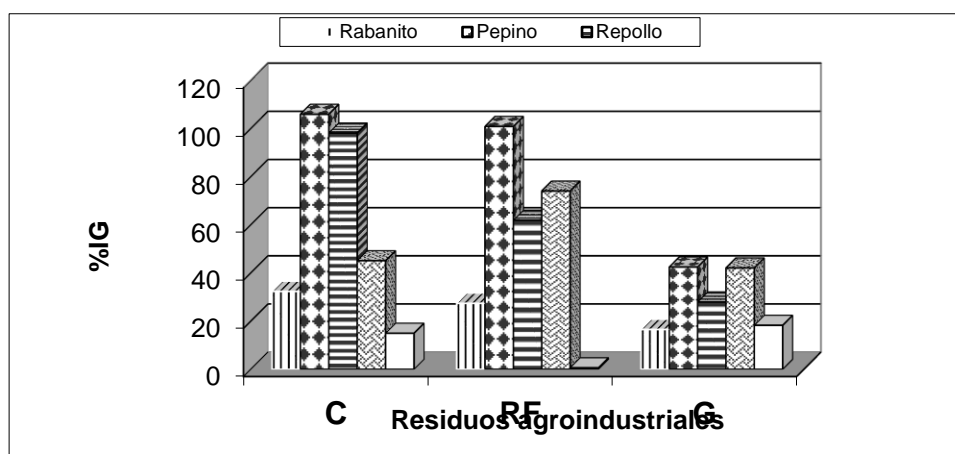


Figura 3. Índice de Germinación (IG) de las especies indicadoras, obtenidos con los extractos de residuos de café instantáneo (C), mezcla residuos de elaboración de café y residuos de fruta fresca (RF) y mezcla hollejo, escobajo, pepa de uva, guano *broiler* y paja de trigo (G).



Cuadro 2. Promedios de IG de las especies indicadoras, medidos en todos los extractos.

	Rabanito	Pepino	Repollo	Berro	Lechuga
Promedio IG	25,4	83,0	62,6	53,7	11,3

Conclusiones

El índice de germinación (IG), como variable que integra diferentes grados de fitotoxicidad, permite determinar en forma más completa las especies indicadoras que presentan mayor sensibilidad a los metabolitos fitotóxicos.

Las semillas de lechuga sería una especie adecuada para establecer la calidad de un material orgánico, en términos de madurez química.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por proyecto FONDEF D03 I 1063.

Bibliografía

- Adriano, D.C., Chang, A.C., Pratt, P.F., Sharpless, R. 1973. Effect of soil application of dairy manure on germination and emergence of some selected crops. En: *J. Environ. Quality* 2: 396 – 399.
- Emino, E., Warman, P. 2004. Biological assay for compost quality. En: *Compost Science & Utilization* 12(4): 342-348.
- Instituto Nacional de Normalización (INN), 2004. Norma Chilena de Compost 2880-2004 (NCh 2880-2004), Compost - Clasificación y Requisitos, 23 pp.
- Tiquia, S.M. 2000. Evaluating phytotoxicity of pig manure from the pig – on – litter system. En: P.R. Warman y B.R. Taylor, Ed., *Proceedings of the International Composting Symposium*, CBA Press, Truro, NS, pp: 625-647.
- Wollan, E., Davi, R.D., Jenner, S. 1978. Effects of sewage sludge on seed germination. En: *Environmental Pollut.* 17: 195 – 205.
- Wong, M.H., Cheung, Y.H., Cheung, C.L. 1983. The effects of ammonia and ethylene oxide in animal manure and sewage sludge on the seed germination and root elongation of *Brassica parachinensis*. In: *Environmental Pollut. Ser. A* 30: 109-123.
- Zucconi, F., Pera, A., Forte, M., de Bertoli, M., 1981. Evaluating toxicity in immature compost. In: *Biocycle* (22): 54 – 57.
- Zucconi, F., Monaco, A., Forte, M., de Bertoli, M. 1985. Phytotoxins during the stabilization of organic matter. In: Gasser, J.K.R (Ed.), *Composting of Agricultural and Other Wastes*. Elsevier, London, U.K, pp. 73-80.

Sección IX. Ciencias Sociales y Ambiente

BALLESTER, F.: Relación entre la contaminación atmosférica y la salud. Estudios en España y Europa	373
IRAZOQUE REYES, L. A.: Problemática de la producción, manejo e importación de residuos tóxicos y peligrosos de las industrias en México	383
MEIJUEIRO MOROSINI, M. M., M. RODRÍGUEZ PÉREZ y M. BARRAGÁN M.: Contaminación del Medio Ambiente y efectos sobre la salud del hombre	391
RZONCA, J., R. POSPISIL, P. MICOVÁ, M. SVOZILOVÁ y J. POZDÍSEK: Estudio del balance energético en los prados en la Región Jeseníky (República Checa)	401
ZAPATA E. y B. M. GUTIÉRREZ GARZA: Mujeres y deterioro ambiental	409

RELACIÓN ENTRE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA Y LA SALUD. ESTUDIOS EN ESPAÑA Y EUROPA

Ferran Ballester

Escuela Valenciana de Estudios para la Salud (EVES), Valencia, España.

Correo electrónico: ballester_fer@gva.es.

Relationship between air pollution and health. Studies in Europe and in Spain

Abstract

An important number of studies have showed that, even at levels lower than the standard values considered as safe, the increases of air pollution levels are associated with deleterious effects on health. Among these studies there is the APHEA study where 35 European cities are participating, and the NMMAPS including data from a hundred of American cities. In Spain, the EMECAS project assess the association between air pollution and health of the population from 16 cities

Keywords: *Air pollution, health, epidemiological studies*

Introducción

Un estudio llevado a cabo en Francia, Suiza y Austria (Künzli et al. 2000) indica que el 6 % de la mortalidad y un número muy importante de nuevos casos de enfermedades respiratorias en estos países puede ser atribuido a la contaminación atmosférica. La mitad de este impacto es debido a la contaminación emitida por los vehículos de motor. Por otro lado, aumenta la preocupación sobre los posibles riesgos de agentes para los que no existe una evaluación satisfactoria. En definitiva, importantes sectores de la población se encuentran expuestos a contaminantes atmosféricos con posibles repercusiones negativas sobre su salud. Y todo ello a pesar del ajuste de las normas de emisión de contaminantes, el mayor control de los niveles de contaminación atmosférica y el descenso de los niveles de ciertos tipos de contaminantes.

Debido a la importancia del problema, los políticos y responsables de los servicios, profesionales de salud pública y de medio ambiente y los ciudadanos necesitan información, comprensible y actualizada, sobre contaminación atmosférica y salud pública que les ayude a tomar decisiones informadas sobre las cuestiones políticas, profesionales e individuales que les interesan. Sin embargo, en muchos países de Europa y, especialmente en España, las funciones de vigilancia y control de los riesgos ambientales se han ido alejando de los Servicios de Salud Pública. Esto ha llevado, entre otras consecuencias, a una falta de coordinación en las estrategias de los servicios de salud pública y medio ambiente y a un desconocimiento técnico sobre la manera de controlar y ayudar a resolver los problemas relacionados con los riesgos ambientales.

En Europa, desde hace unos años, el proyecto *APHEIS* (Medina et al. 2001; 2002; 2004; 2005) en el que participan 26 ciudades, intenta dar respuesta a dicha necesidad por medio de la creación de un sistema de vigilancia en salud ambiental en Europa que incluya una base de datos comprensiva de contaminación atmosférica y salud. Con ello se pretende cuantificar los efectos de la contaminación atmosférica en la salud pública a nivel local, nacional y europeo, así como distribuir informes estandarizados sobre el impacto de la contaminación atmosférica en salud pública.

Objetivos de la ponencia

- Presentar una síntesis de los resultados de los principales estudios sobre los efectos de la contaminación atmosférica sobre la salud
- Presentar los proyectos *EMECAS*, *APHEA* y *APHEIS* y los resultados de dichos proyectos

Efectos de la contaminación atmosférica sobre la salud

La epidemiología juega un papel crucial en la evaluación de impacto en salud al proporcionar pruebas de la asociación en poblaciones humanas en condiciones naturales. Además, aporta la estimación de las funciones de exposición-respuesta. Por su parte la toxicología y las ciencias clínicas aportan pruebas convincentes acerca de los mecanismos etiopatogénicos de dichas asociaciones.

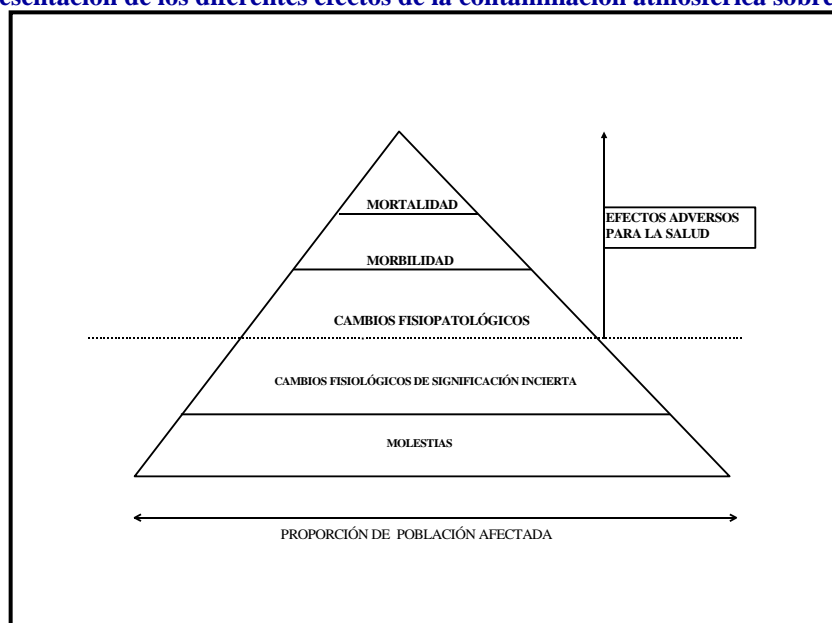
Entre los estudios epidemiológicos que han aportado información relevante sobre la relación de la contaminación atmosférica con la salud destacan los que han utilizado diseños de series temporales y los de cohortes. En los últimos 10 ó 12 años ha habido una cantidad importante de estudios de series temporales que han utilizado datos secundarios existentes en las redes para el control de la contaminación atmosférica, en los servicios de vigilancia de epidemiología y salud pública, así como en otras fuentes de datos como los institutos de meteorología.

Por otro lado, los estudios toxicológicos experimentales, en el hombre o los animales, han aportado evidencias fundamentales para el establecimiento de los mecanismos etiopatogénicos para el daño que la exposición a contaminantes atmosféricos puede causar sobre la salud. La principal ventaja de estos estudios radica precisamente en el control de las condiciones de exposición, por lo que la medida de ésta es más precisa que en el caso de los estudios observacionales. En cuanto a los inconvenientes, radican fundamentalmente en el hecho de someter a los sujetos en experimentación a una situación artificial, ya que se utiliza un reducido número de contaminantes, en situación ideal, a grandes dosis y en circunstancias ambientales especiales. Además, las poblaciones con las que se experimenta podrían ser poco representativas.

Es de destacar que en los últimos años ha habido grandes avances en el desarrollo de estudios de los efectos a exposiciones controladas de contaminantes, en especial se ha avanzado sustancialmente en la comprensión de los efectos y mecanismos biológicos relacionados con las partículas y el ozono (Brunekreef y Holgate, 2002).

Los efectos que se han relacionado con la exposición a la contaminación atmosférica son diversos y de distinta gravedad. Entre ellos destacan los efectos sobre el sistema respiratorio y el cardiocirculatorio. El efecto mantiene una gradación tanto en la gravedad de sus consecuencias como en la población de riesgo afectada (Figura 1).

Figura 1.- Representación de los diferentes efectos de la contaminación atmosférica sobre la salud.



Estudios epidemiológicos

Para el estudio de dichos efectos se han empleado diversos diseños epidemiológicos que se pueden dividir básicamente en cuatro categorías dependiendo de si el análisis se lleva a cabo a nivel poblacional o individual, y si se valoran los efectos debidos a exposiciones agudas o a más largo plazo, es decir, exposiciones crónicas.

Uno de los diseños epidemiológicos más utilizados es el de series temporales. En estos estudios se analizan las variaciones en el tiempo de la exposición y el indicador de salud en una población (número de defunciones, ingresos hospitalarios, etc.). Una de las ventajas de estos estudios es que al

analizar a la misma población en diferentes periodos de tiempo (día a día, generalmente) muchas de aquellas variables que pueden actuar como factores de confusión a nivel individual (hábito tabáquico, edad, sexo, ocupación, etc.) se mantienen estables en la misma población y pierden su potencial confusor (Schwartz et al, 1996).

En los últimos años se han llevado a cabo diversos proyectos multicéntricos utilizando criterios de análisis estandarizados para el estudio de diferentes aspectos de la relación contaminación atmosférica-salud. Como se dijo al principio, en Europa, el proyecto APHEA (*Air Pollution and Health: an European Assessment*) (Katsouyanni et al. 2001) y en Estados Unidos el estudio NMMAPS (*Nacional Mortality and Morbidity Air Pollution Study*) (Samet et al. 2000) se encuentran entre los que han aportado más al conocimiento del impacto agudo de la contaminación en la salud.

En la segunda fase del proyecto, APHEA2, participan 30 ciudades europeas, con información más completa sobre exposición y otras variables. Ello ha permitido evaluar la consistencia de las asociaciones, así como un mayor control de los posibles factores de confusión y modificadores de efecto. Para las partículas la relación con la mortalidad mostró un incremento de 0,6 por ciento en el número de defunciones diarias por aumento de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en los niveles de humos negros y lo mismo para PM10. La investigación de los factores modificadores de efecto mostró asociaciones de mayor magnitud en aquellas ciudades con niveles medios de NO_2 más altos, con clima más cálido y con tasas de mortalidad más baja (Katsouyanni et al. 2001). La asociación entre el número de ingresos hospitalarios por enfermedades respiratorias fue de alrededor de un 1 % para las PM10 y de menor magnitud para humos negros (Atkinson et al. 2001). Por el contrario, los niveles de humos negros mostraron una asociación más clara con el número de ingresos por causas del aparato circulatorio que las PM10, un 1,1 % y un 0,5 %, respectivamente (Le Tertre et al, 2002).

En varios países europeos como Francia (Quenel et al. 1999), o Italia (Biggeri et al. 2001) se han desarrollado estudios multicéntricos a nivel nacional que han valorado el impacto de la contaminación teniendo en cuenta las características ambientales, sanitarias y sociales. En España el proyecto EMECAS está llevando a cabo un estudio sobre el impacto de la contaminación atmosférica que incluye a 16 ciudades (Sáez et al. 2002; Ballester et al. 2002). Estos estudios, además de aportar estimaciones de la asociación en las poblaciones a estudio, pueden ser de utilidad para la toma de decisiones en cuanto a medidas relacionadas con el control de la contaminación y la mejora de los sistemas de información en cada país.

Aunque en mucha menor cuantía que los estudios de series temporales, existen varios estudios de cohortes sobre el impacto de la contaminación en la salud. El primero de ellos, es conocido como el estudio de las *seis ciudades*. En él se siguieron, desde 1974, a 8111 adultos de 6 ciudades de los Estados Unidos (Dockery et al. 1993). Sus resultados indican que, una vez controlado por el hábito de fumar y otros factores de riesgo, las tasas de mortalidad están asociadas con la contaminación del aire. El riesgo de morir en las ciudades más contaminadas fue un 26 % más alto comparado con las menos contaminadas. En otro estudio, Pope y colaboradores (Pope et al. 1995), evaluaron los efectos de la contaminación atmosférica por partículas sobre la mortalidad en los participantes en el estudio de seguimiento de la Sociedad Americana del Cáncer (ACS) como parte del Estudio II para la Prevención del Cáncer.. En total se recogieron datos sobre factores de riesgo y contaminación atmosférica para unos 500 000 adultos de 151 áreas metropolitanas de los Estados Unidos y desde 1982. Se encontró que el riesgo de morir por todas las causas en las áreas más contaminadas era un 15 % más alto que en las menos contaminadas. En marzo de 2002 se han publicado los resultados del seguimiento hasta el año 1998 de dicha cohorte (Pope et al. 2002). Las partículas finas (PM2.5) y los óxidos de azufre mostraron una asociación con la mortalidad por todas las causas, por causas del aparato circulatorio y por cáncer de pulmón. Cada aumento de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en los niveles atmosféricos de partículas finas se asoció con aproximadamente un aumento de un 4%, 6%, y 8% del riesgo de morir por todas las causas, por causas del aparato circulatorio y por cáncer de pulmón, respectivamente.

El primer estudio de cohortes en Europa sobre el impacto a largo plazo de la contaminación atmosférica en la salud ha sido publicado recientemente (Hoek et al. 2002). Se trata de una cohorte de 5000 adultos holandeses seguidos durante 7 años. Los resultados muestran una asociación entre la mortalidad cardiopulmonar y vivir cerca de una calle con mucho tráfico. Sin embargo, no se ha descrito una asociación clara con los niveles de contaminantes medidos por la red de vigilancia y control.

Evaluación de impacto en salud en el programa *Apheis*

Uno de los objetivos del programa *Apheis* (www.apheis.org) es proporcionar información clara, exhaustiva y actualizada sobre el impacto en salud de la contaminación atmosférica. Para ello, *Apheis* ha realizado la evaluación de impacto en salud de la contaminación atmosférica en 26 ciudades de 12 países europeos.

Para ello, los Centros *Apheis* creados en todas las ciudades participantes en el programa han adoptado las recomendaciones de la OMS para la evaluación del riesgo ambiental en salud, implantando una metodología común para la recogida y análisis de los datos. *Apheis* ha estimado el impacto a corto plazo de las partículas (PM10 y humos negros-HN) sobre la mortalidad anticipada y los ingresos hospitalarios, utilizando las funciones de exposición-riesgo recientemente desarrolladas en el programa APHEA2. Asimismo, se han estimado los efectos crónicos de las partículas sobre la mortalidad, en base a las funciones de exposición-riesgo utilizadas en el estudio de impacto en salud de la contaminación atmosférica en Austria, Francia y Suiza, basadas a su vez en dos estudios de cohorte en EEUU. Se realizó la presente evaluación del impacto en salud cuantificando los beneficios en salud esperables para diferentes escenarios de reducción de los niveles de PM10 y HN.

La población total cubierta por esta evaluación del impacto en salud incluye cerca de 39 millones de habitantes europeos. Diecinueve ciudades proporcionaron medidas de PM10. En la mayoría de ellas, los niveles medios de PM10 se encuentran entre 20 y 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; las ciudades suecas presentan los niveles más bajos, por debajo de 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Catorce ciudades midieron HN. Atenas presenta los niveles más elevados, mientras que los niveles más bajos se dan en Lille, Le Havre, Londres y Rouen. La tasa de mortalidad estandarizada varía entre 456 por 100.000 habitantes en Toulouse y 1127 por 100 000 habitantes en Bucarest. En conjunto, una reducción de 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de los niveles de PM10 conllevaría una disminución en la mortalidad a largo plazo de 5000 muertes anuales, de las cuales 800 serían fallecimientos a corto plazo. A su vez, una reducción de 5 μm^3 en los niveles de HN supondría una disminución de 500 fallecimientos a corto plazo.

El programa *Apheis* ha creado una red activa de información en salud pública y medio ambiente sobre los efectos de la contaminación atmosférica en la salud en Europa, utilizando una metodología estandarizada y común para la evaluación del impacto en salud. Los resultados muestran que la contaminación atmosférica continúa siendo un riesgo para la salud de los ciudadanos en Europa. Esta evaluación proporciona una estimación cuantitativa de los beneficios potenciales de la disminución de los niveles de los contaminantes.

Por último, es importante destacar que la implantación de los modelos organizativos y de los criterios técnicos para el desarrollo de *Apheis* es amplia y diversa con respecto al grado de implicación técnica y científica. Los centros cuentan además con una participación efectiva de los niveles de responsabilidad en el campo de la salud pública y del medioambiente, tanto locales como regionales. Dicha integración puede ser un elemento clave que ayude a gestionar y relacionar los resultados de la evaluación de impacto en salud y las acciones de mejora de calidad del aire.

El proyecto EMECAS (Estudio Multicéntrico sobre los Efectos de la Contaminación Atmosférica en España)

El proyecto *EMECAS* representa un esfuerzo colaborativo que tiene como objetivo evaluar el impacto de la contaminación atmosférica en 16 ciudades españolas: Barcelona, Bilbao, Cartagena, Castellón, Granada, Gijón, Huelva, Las Palmas, Madrid, Oviedo, Pamplona, Sevilla, Tenerife, Valencia, Vigo y Zaragoza. Estas ciudades poseen una población de más de 10 millones de habitantes y poseen diferentes características sociodemográficas, ambientales y climatológicas. El estudio ha recibido financiación del Fondo de Investigación Sanitaria del Ministerio de Sanidad y Consumo de España.

Los resultados obtenidos hasta ahora indican que existe una asociación significativa entre los indicadores de contaminación atmosférica y la salud. El análisis combinado con los datos disponibles de 13 ciudades mostró que un incremento de 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en los niveles del promedio del día simultáneo y el anterior de humos negros se asociaron con un aumento de 0,8% en el número de defunciones diarias (Ballester et al. 2002). Los estimadores para TSP y PM₁₀ con mortalidad por todas las causas fueron algo menores. El mismo incremento en las concentraciones de SO₂ se asoció con un incremento de 0,5% en el número de defunciones diarias, y de 0,6% en el caso de NO₂. Para los grupos de causas específicas la magnitud de la asociación fue mayor, especialmente para las enfermedades respiratorias (Ballester et al. en prensa). El ozono únicamente mostró asociación con la mortalidad cardiovascular y en el semestre

cálido (Sáez et al. 2002). Cuando se llevaron a cabo modelos de dos contaminantes los resultados no cambiaron sustancialmente, excepto en el caso del SO₂ en el que los estimadores se atenuaron de manera sensible. Por el contrario, la asociación con los niveles máximos de 1 hora de SO₂ no mostraron cambios y mantuvieron la significación estadística.

En la actualidad se está analizando la relación entre la contaminación atmosférica y el número de ingresos por enfermedades del aparato cardiocirculatorio. Los estimadores obtenidos indican una asociación de la contaminación atmosférica con el número de ingresos hospitalarios (Ballester et al. 2006). Un incremento de 10 µg/m³ en los niveles de PM₁₀ se asoció con un aumento del 0,9 % en el número de ingresos hospitalarios por enfermedades cardiovasculares y en un 1,6% en el número de enfermedades cardíacas. El mismo incremento en las concentraciones de NO₂ se asoció significativamente con un aumento del a 0.4% de enfermedades cardiovasculares y 0,9 % en los ingresos por enfermedades cardíacas. Para el ozono los estimadores fueron 0,7 en ambos casos. Un aumento de 1 mg/m³ en los niveles de CO se asoció con un aumento del 2,1 % en los ingresos por enfermedades cardiovasculares y un 4,2 % en las cardíacas. Los estimadores para TSP, humos negros y SO₂ fueron más bajos y en algunos casos, no significativos.

Bibliografía

- Atkinson, R. W., Ross, A. H., Sunyer, J., Ayres, J., Baccini, M., Vonk, J. M., Boumghar, A., Forastiere, F., Forsberg, B., Touloumi, G., Schwartz, J., and Katsouyanni, K. (2001) Acute Effects of Particulate Air Pollution on Respiratory Admissions. Results from APHEA2 project, *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* **164**, 1860-1866.
- Ballester, F., Saez, M., Perez-Hoyos, S., Iñíguez, C., Gandarillas, A., Tobias, A., et al., and on behalf of the EMECAM group (2002) The EMECAM project: a multi-center study on air pollution and mortality in Spain. Combined results for particulates and for sulphur dioxide, *Occupational and Environmental Medicine* **59**, 300-308.
- Ballester F, Rodriguez P, Iñíguez C, Sáez M, Daponte A, Galan I, et al (2006). Air pollution and cardiovascular admissions in Spain: ersuts within the EMECAS project. *Journal of Epidemiology and Community Health* en prensa.
- Biggeri, A., Bellini, P., Terracini, B., (eds) (2001) Meta-analysis of the Italian Studies on Short-term Effects of Air Pollution. *Epidemiologia & Prevenzione* **25** (Suppl), 1-72.
- Brunekreef, B. and Holgate, S. T. (2002) Air pollution and health, *The Lancet* **360**, 1233-1242.
- Dockery, D. W., Pope, C. A., Xu, X., Spengler, J. D., Ware, J. H., Fay, M. E., Ferris, B. G. J., and Speizer, F. E. (1993) An association between air pollution and mortality in six U.S. cities, *New England Journal of Medicine* **329**, 1753-1759.
- Katsouyanni, K., Touloumi, G., Samoli, E., Gryparis, A., Le Tertre, A., Monopoli, Y., Rossi, G., Zmirou, D., Ballester, F., Boumghar, A., Anderson, H. R., Wojtyniak, B., Paldy, A., Braunstein, R., Pekkanen, J., Schindler, C., and Schwartz, J. (2001) Confounding and Effect Modification in the Short-Term Effects of Ambient Particles on Total Mortality: Results from 29 European Cities within the APHEA2 Project, *Epidemiology* **12**, 521-531.
- Künzli, N., Kaiser, J., Medina, S., Studnicka, M., Chanel, O., Filliger, P., Herry, M., Horak, F., Buybonnieux-Textier, V., Quenel, P., Schneider, J., Seethaler, R., Vergnaud, J. C., and Sommer, H. (2000) Public Health impact of outdoor and traffic-related air pollution: a European assessment., *The Lancet* **356** 795-801.
- Medina S., Plasència A., Artazcoz L. Quénel P., Katsouyanni K., Mücke HG., De Saeger E., Krzyzanowsky M., Schwartz J. and the contributing members of the Apehis group, 2001. Apehis Monitoring the Effects of Air Pollution on Public Health in Europe. Scientific report, 1999-2000. Institut de Veille Sanitaire, Saint-Maurice, 136 pages. Disponible en: <http://www.apheis.net/>
- Medina S., Plasència A., Artazcoz L. Quénel P., Katsouyanni K., Mücke HG., De Saeger E., Krzyzanowsky M., Schwartz J. and the contributing members of the Apehis group., 2002. Apehis Health Impact Assessment of Air Pollution in 26 European cities. Second year, 2000-2001. Institut de Veille Sanitaire, Saint-Maurice, 225 pages. Disponible en: <http://www.apheis.net/>
- Medina S., Plasencia A., Ballester F., Mücke H.G., Schwartz J. on behalf of the Apehis group. 2004. Apehis: Public Health Impact of PM10 in 19 European Cities. *J Epidemiol Community Health* **58**: 831-836. Available: <http://www.apheis.net/>
- Medina S., Boldo E., Saklad M., Niciu E.M., Krzyzanowski M., Frank F., Cambra K., Muecke H.G., Zorrilla B., Atkinson R., Le Tertre A., Forsberg B. and the contribution members of the APHEIS group,

2005. APHEIS Health Impact Assessment of Air Pollution and Communications Strategy. Third year report, 2002-2003. Institut de Veille Sanitaire, Saint-Maurice, 232 pages. Disponible en: <http://www.apheis.net/>

- Le Tertre, A., Medina, S., Samoli, E., Forsberg, B., Michelozzi, P., Boumghar, A., Vonk, J. M., Bellini, A., Atkinson, R., Ayres, J. G., Sunyer, J., Schwartz, J., and Katsouyanni, K. (2002) Short-term effects of particulate air pollution on cardiovascular diseases in eight European cities, *Journal of Epidemiology and Community Health* **56**, 773-779.
- Pope, C. A., Burnett, R. T., Thun, M. J., Calle, E. E., Krewski, D., Ito, K., and Thurston, G. D. (2002) Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution, *Journal of American Medical Association* **287**, 1132-1141.
- Pope, C. A., Thun, M. J., Namboodiri, M. M., Dockery, D. W., Evans, J. S., Speizer, F. E., and Heath, C. (1995a), Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U.S. adults, *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* **151**, 669-674.
- Quenel, P., Cassadou, S., Declercq, C., Eilstein, D., Filleu, L., Le Goaster, C., Le Tertre, A., Medina, S., Pascal, L., Prouvost, H., Saviuc, P., and Zeghnoun A. (1999) *Rapport Surveillance épidémiologique 'Air & Santé'. Surveillance des effets sur la santé liés à la pollution atmosphérique en milieu urbain*. Institut de Veille Sanitaire, Paris.
- Saez, M., Ballester, F., Barceló, M.A., Perez-Hoyos, S., Tenías, J.M., Bellido, J., Ocaña, R., Figueiras, A., Arribas, F., Aragonés, N., Tobías, A.; Cirera, Ll., Cañada, A.M., on behalf of the EMECAS group (2002) A combined analysis of the short-term effects of photochemical air pollutants on mortality within the EMECAM project. *Environmental Health Perspectives* **110**, 221-8.
- Samet, J. M., Dominici, F., Zeger, S., Schwartz, J., and Dockery, D. W. (2000), *The National Morbidity, Mortality, and Air Pollution Study. Part I: Methods and Methodologic Issues*, Health Effects Institute, Boston.
- Schwartz, J., Spix, C., Touloumi, G., Bacharova, L., Barumandzadeh, T., Le Tertre, A., Ponce, A., Pönkä, A., Rossi, G., Sáez, M., and Schouten, J. P. (1996) Methodological issues in studies of air pollution and daily counts of deaths or hospital admissions, *Journal of Epidemiology and Community Health* **50** Suppl 1, S3-S11.

PROBLEMÁTICA DE LA PRODUCCIÓN, MANEJO E IMPORTACIÓN DE RESIDUOS TÓXICOS Y PELIGROSOS DE LAS INDUSTRIAS EN MÉXICO

Irazoque Reyes, Laura Alejandra

*Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Estudios Superiores Acatlán
laurazoque@yahoo.com.mx.*

Problematic of the production, managing and import of toxic and dangerous residues of the industries in Mexico

Abstract

The location and definition of the problem of the generation of dangerous residues serves us to locate the solutions that can be proposed, without taking care about if it is the main cause or only the symptom of the environmental and health problems provoked by the generation of dangerous residues. I present an analysis of the Mexican problematic as for production and impact specifically of the dangerous and toxic residues from the industries, as well as statistics in the matter. On the other hand there appears part of the governmental current position that grants an alarming permission for importing dangerous industrial residues from other countries. Mexico counts with the General Law of Ecological Balance and Protection to the Environment (LGEEPA), also with a specific Rule over the mentioned Law on matter of dangerous residues, as well as with a great variety of Official Mexican Norms (NOM) in the matter that in many cases does not give sufficient answer that allows to prevent and to control this problem, like to advance in the matter of sanctions by responsibility and of real and effective repair of the environmental damage caused.

Key Words: Dangerous industrial residues, Toxic residues, General Law of Ecological Balance and Environment Protection (LGEEPA), Mexican Official Norm (NOM).

INTRODUCCION

Evolución global del problema de los residuos peligrosos

De cierto tiempo a la fecha, aproximadamente 30 años, las naciones más industrializadas han respondido a la contaminación y envenenamiento de nuestro planeta, de diversas maneras, en algunos casos ignorando o tratando de ocultar el problema, tratando de diluir y dispersar los contaminantes en cada parte del ambiente, ya sea aire, agua, o suelo, para que sus efectos sean menos dañinos aparentemente, y de este modo supuestamente controlar la contaminación y los residuos peligrosos mediante soluciones exclusivamente tecnológicas o bien, los gobiernos presionados por la opinión pública han cambiado su enfoque, para atacar el problema a través de la reducción y prevención de la contaminación y de la generación de residuos peligrosos.

El volumen de residuos peligrosos a nivel global está provocando el envenenamiento del planeta y de todos sus ecosistemas, degradando la calidad de vida de millones de seres humanos y provocando serios problemas de salud pública. A nivel internacional se ha identificado como prioritaria la eliminación global de los Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) o conocidos en inglés como POPs. Los COPs se refieren a los compuestos químicos orgánicos que son tóxicos, capaces de causar graves efectos crónicos (cáncer y afectaciones del sistema endocrino, por ejemplo); y que por sus propiedades físicas químicas son de una gran persistencia en el ambiente, no respetan fronteras y pueden ser transportados a grandes distancias.

Las Naciones Unidas han identificado 12 COPs de alta prioridad que incluye a compuestos organoclorados como las dioxinas y furanos, los bifenilos policlorados, plaguicidas organoclorados (*DDT, clordano, heptacloro, hexaclorobenceno, aldrin, dieldrin, toxafeno*) y *mirex*. Debemos entender que esta lista de 12 sólo es la una parte, pues los residuos comprenden muchos más que estos. Se han aislado 170 compuestos organoclorados en tejidos humanos, incluyendo dioxinas., resultado principalmente de ingerir productos alimenticios con residuos organoclorados, además de la exposición a fuentes atmosféricas de contaminación. o de absorción por la piel.

DISCUSION

Situación mexicana

La generación de desechos industriales en México ha tenido una evolución paralela a la del desarrollo industrial del país. Así, en las áreas con tradición industrial, como la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) o la conurbada de Monterrey, se genera progresivamente más basura de este tipo, y este problema aparece de inmediato en las regiones que previamente fueron rurales o urbanas, y donde luego se asentaron industrias, como se evidencia en el caso de las maquiladoras de la frontera norte.

En 1992, La Comisión Nacional de Ecología publicó algunas cifras al respecto en el *Informe de la situación general en materia de equilibrio ecológico y protección al ambiente, 1989-1990*. Se dice que en esos años se generaban anualmente en el país 146 millones de toneladas de desechos, de los cuales por lo menos 5 millones de toneladas eran calificados como peligrosos. Una porción elevada de ellos se produjo en el Distrito federal y su zona conurbada pero también se identifica a las principales zonas industriales del país (Coahuila-Coahuila de Zaragoza; Guadalajara; Monterrey; Salamanca- Celaya - Irapuato - León; San Luis Potosí; Querétaro - San Juan del Río; Tampico - Altamira - Ciudad Madero; y la zona fronteriza) como las que generan mayor cantidad de residuos peligrosos.

Lamentablemente no ha habido un desarrollo paralelo de la política oficial de regulación y gestión de estos residuos para reducir las cantidades que se generan y, de hecho, éste es uno de los vacíos impresionantes en la política ambiental y de salud del país. No existen datos ni estadísticas confiables sobre este asunto, ni mucho menos una relación completa de los depósitos o tiraderos de detritos industriales peligrosos que hay en México.

La estrategia que las autoridades declaran estar siguiendo resulta ser muy poco acertada ya que según lo que se indica en la misma publicación, se centra en "apoyar el desarrollo e instalación de industria con tecnología limpia y baja generación de desechos". Pero la estrategia no abarca propiamente a la industria ya establecida en el país, mucha de la cual tiene una planta industrial obsoleta y utiliza tecnología también obsoleta, y por lo tanto tiene el potencial para generar cantidades importantes de detritos peligrosos. Ante este problema, las autoridades ambientales han dedicado la mayor parte de su esfuerzo a preparar normas técnicas ecológicas y formatos que las industrias deben utilizar. En datos gubernamentales desde 1992 hasta el 2004 se tiene, a nivel nacional, un total de 3 mil 649 auditorías ambientales registradas, con un promedio anual de 281; existiendo una tendencia de incremento en el número de auditorías a finales de cada sexenio (1994 y 2000). El mayor número de auditorías registradas del periodo se observó en el año 2004. Los estados con mayor número de auditorías (cada uno con más de 200) fueron Veracruz, el Distrito Federal y Zona Metropolitana, Chihuahua y Tamaulipas. Sin embargo, no hay una efectiva capacitación técnica de un cuerpo de inspectores para vigilar que se aplique la legislación. Esto se refleja en el gran número de noticias alarmantes que sobre el tema aparecen con frecuencia en la prensa nacional; en la falta de estadísticas actualizadas, congruentes y confiables sobre el asunto y se resume en una ausencia de política que responda a el cómo enfrentar y resolver a la brevedad el problema de los desechos peligrosos que se están generando cotidianamente en el país y cuyo destino final y cantidad se desconocen.

Por otro lado, la legislación ambiental mexicana prohíbe la importación de desechos peligrosos para su disposición final, pero permite su entrada a territorio nacional, si tienen como fin su reuso o recuperación. Esto ha permitido que México reciba, en forma creciente, desechos peligrosos de Estados Unidos y países europeos. De 1995 al 2001 se registró una importación de residuos peligrosos equivalente a 1'692,656 toneladas entre sólidos, líquidos, llantas, acumuladores y tambores. En realidad, lo que el Gobierno debería plantear sería una prohibición total de la importación de desechos peligrosos que sería consecuente con una política ambiental preventiva y con una perspectiva a largo plazo, que nos haría tener una mayor protección al ambiente y a la salud de la población mexicana. Esto evitaría que México siguiera cargando con riesgos innecesarios y costos ambientales y en la salud pública, provocados por desechos peligrosos generados en otros países, cerraría la puerta a las presiones de países miembros del Convenio de Basilea, o de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE), para celebrar convenios bilaterales y aceptar una mayor importación de desechos peligrosos, eliminaría la posibilidad de confinamiento final de los desechos peligrosos importados y evitaría la posibilidad de que a México siguieran entrando residuos peligrosos cuyo destino sea una disposición final disfrazada bajo un supuesto reciclaje, o que si éste se realiza sea acompañado de daños a la salud

ocupacional o ambiental. Mientras eso no suceda, las estrategias de reciclaje, reúso, tratamiento y disposición final de residuos peligrosos son parte fundamental de la política de prevención de la contaminación, ya que mediante este manejo se reducen los volúmenes y/o la peligrosidad de los residuos que se liberan al ambiente. El buen desarrollo de estas estrategias depende, en gran parte, de la existencia de la infraestructura necesaria para los procesos.

México cuenta con un total de 77 empresas autorizadas para el manejo de residuos peligrosos, en lo cual se incluye Recolección y transporte, almacenamiento temporal, reúso, reciclaje, tratamiento, incineración y confinamiento, de estas tan solo son ocho empresas autorizadas para el tratamiento de residuos con una capacidad de 96000 toneladas por año y una empresa autorizada para la incineración y reúso de estos con una capacidad de 0.00186 toneladas por año.

Criterios empleados en México para clasificar un residuo como peligroso

La Norma Oficial Mexicana, NOM-052-ECOL-1993, que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen peligroso a un residuo por su toxicidad al ambiente, permite al generador identificar si sus desechos son peligrosos por:

1. Presencia de sustancias tóxicas en cantidades establecidas consideradas como límites máximos permisibles.
2. Generación de residuos en giros industriales y procesos particulares.
3. Generación de residuos en fuentes no específicas.
4. Generación de residuos derivados del empleo de materias primas peligrosas en la producción de pinturas.
5. Generación de residuos, bolsas o envases de materias primas peligrosas empleadas en la producción de pinturas.
6. Identificación de características peligrosas de los residuos mediante una prueba de laboratorio para determinar si son corrosivos, reactivos, explosivos, tóxicos, inflamables o biológico-infecciosos.

Los residuos peligrosos clasificados conforme los cinco primeros criterios, se denominan residuos por definición y las sustancias tóxicas que hacen a un residuo peligroso, como las corrientes de residuos que pueden provenir de los distintos procesos a los que se hace mención, aparecen en los listados que complementan la norma.

Información sobre residuos industriales peligrosos en México

Se han llevado a cabo diversos estudios para estimar la generación total anual de residuos industriales peligrosos en México. En 1994 se realizó una estimación del volumen anual de generación de residuos peligrosos, utilizando como referencia las estimaciones realizadas en Ontario, Canadá, acerca de la generación de los diversos giros que componen su industria y asumiendo que las empresas mexicanas de los mismos giros generarían volúmenes semejantes. A partir de esa estimación, se calculó que en México deberían estarse generando alrededor de 8 millones de toneladas anuales de residuos peligrosos.

Entre 1989 y 1996 se estimó, a partir del análisis de los manifiestos de generación de 3 000 empresas recibidos por el Instituto Nacional de Ecología (INE), que para 1996 la generación total de residuos peligrosos generados era de 2 074 287.63 toneladas. Estos datos eran sólo estimaciones aleatorias utilizadas como marcos de referencia. Con el objeto de actualizar, validar y completar los bancos de información, el INE depuró y organizó la información contenida en los manifiestos mencionados. Se homogeneizaron las unidades (litros, metros cúbicos, kilogramos, piezas, tambos y cajas), mediante factores de conversión que permitieron traducirlas en toneladas. Se agruparon los residuos en grupos y subgrupos, con base en sus características físicas, químicas, corrosivas, reactivas, explosivas, tóxicas, inflamables, biológico-infecciosas, así como de acuerdo con los procesos que los generan y también a las empresas generadoras de acuerdo con el sector, subsector y giro industrial correspondiente, así como con su distribución geográfica.

Cabe señalar que hasta el año 2000, alrededor de 27 280 empresas habían manifestado la generación de residuos peligrosos arrojando un total para ese año de 3 705 846.21 toneladas. La intensidad, medida como la generación por unidad de Producto Interno Bruto (PIB), fue de 2.51 kilogramos por cada mil pesos. Las entidades federativas con las mayores intensidades de generación fueron Guanajuato, Hidalgo, Tabasco, Michoacán, Tlaxcala, Tamaulipas, Campeche, Oaxaca y Veracruz, en tanto que las que destacaron por su generación fueron Guanajuato, Distrito Federal,

Hidalgo, Nuevo León, Michoacán, México, Tamaulipas y Veracruz. Incluyendo los residuos biológico-infecciosos.

Volúmenes, fuentes y tipo de residuos

En México no existe un inventario completo del tipo y volumen de residuos peligrosos generados en el país, a pesar de los manifiestos que por ley deberían cumplir las empresas y establecimientos generadores. Los cálculos aproximados nos hablan en 1991, de 14, 500 Ton. de residuos peligrosos al día. (5 292 000 ton al año); en 1996 los cálculos habían aumentado a 8 millones de toneladas anuales de residuos peligrosos en México, sin incluir los jales mineros que también pueden ser peligrosos y que se producen en grandes cantidades (de 300 mil a 500 mil toneladas diarias).

Según los cálculos oficiales de 1994, de los 8 millones de toneladas anuales de residuos peligrosos y de las cinco zonas en el que se clasificó el territorio nacional, prácticamente el 54.5 % de los residuos peligrosos se generan en la zona centro del país (5,067.000 Ton/año), que junto con la región Norte (2,006 mil Ton/año) incluyendo su franja fronteriza (62 mil Ton/ año) generan casi el 90% de los residuos peligrosos del país.

En la región centro destacan, principalmente el Distrito Federal (22.98 %) y el Estado de México (17.68 %); en la región Norte destacan principalmente Nuevo León (10%), Jalisco (7.50%) y Coahuila (3.75 %), en la región del Golfo, el principal generador de residuos peligrosos es Veracruz con el 5.73 %; y de la región Sureste Yucatán con el 1 % nacional.

Entre los sectores generadores principales tenemos a la industria química básica, secundaria y petroquímica (40 % del total); le siguen las industrias metal mecánica y metálica con un 10%, y la industria eléctrica con un 8 %. Entre los giros industriales que se espera de mayor crecimiento de 1994 al 2000 con la consecuente generación de residuos peligrosos, destacan en primer lugar la producción automotriz, seguida de la producción de plástico, equipo electrónico y de maquinaria y equipo.

Según los cálculos oficiales, por tipo de residuo, los aceites y las grasas juntamente con los disolventes representan más del 45 % del total de residuos peligrosos generados en el país. Las resinas, ácidos y bases representan el 10 % y los desechos de pinturas y barnices el 8%. La industria no es el único sector generador de residuos peligrosos, pues también hay que considerar el uso indiscriminado de plaguicidas químicos en la agricultura, y los residuos biológicos infecciosos generados por clínicas y hospitales. También hay que recordar que los hogares domésticos, aun cuando en menor cuantía, son también generadores de residuos peligrosos domésticos, en la medida en que consumen y desechan productos que contienen sustancias y materiales tóxicos. Se estima que sólo el 12 % de los residuos peligrosos generados en el país reciben un tratamiento o son depositados en lugares autorizados. La mayoría son vertidos directamente en las redes de drenaje, o tirados en las barrancas, ríos, mares, mezclados con los residuos sólidos municipales o almacenados en los patios de las empresas.

CONCLUSIONES

La producción de residuos peligrosos industriales es resultado del uso intensivo de sustancias tóxicas y materiales peligrosos en los procesos productivos de las industrias. La emisión de contaminantes al aire, de residuos en las aguas de descarga, de residuos sólidos y la exposición de trabajadores a sustancias peligrosas, son algunas manifestaciones del mismo problema. Incluso, una vez acabada la vida útil de un producto, este puede transformarse en un residuo peligroso debido al tipo de material del que este hecho. A diferencia de los procesos y sistemas biológicos donde existe un flujo cíclico de materiales renovables y donde el residuo de un proceso natural se convierte en el nutriente o la materia prima de otro proceso, en el proceso industrial se presenta un proceso lineal. De este modo, con la intensificación y globalización de la producción industrial se una escasez de recursos naturales y se generan diversos problemas de contaminación causados por el aumento de los desechos peligrosos.

Los residuos peligrosos que no se manejan de manera adecuada pueden dispersarse en el ambiente, transfiriéndose entre los diversos elementos que integran los ecosistemas, incluido el hombre. La intensidad y la generación total son indicadores de la presión potencial que éstos pueden tener sobre el ambiente.

Es evidente que en México ha hecho falta una política adecuada en cuanto al problema ambiental en su conjunto por diversas razones. Sin embargo, es hoy cuando urge que esto cambie y se le dé la importancia necesaria, ya que de seguir así este país está condenado a perder sus recursos naturales de forma irreversible y a tener un gran porcentaje de población afectada en su salud e infectada y afectada por residuos tóxicos. La única vía de lograr esto es un consenso entre ciudadanos, científicos, legisladores, el gobierno y el poder judicial. Se requiere la creación de normas basadas en verdaderos estudios científicos de toxicidad, viabilidad, sustentabilidad, etc., se necesita también que el gobierno comience urgentemente a educar a la población y dejar de lado políticas que dan mayor importancia al dinero que generan las industrias, que a la salud de la población; y que por otro lado, permita que el poder judicial realice una efectiva inspección a fondo y sancione en verdad los delitos ambientales según la responsabilidad por el daño ambiental producido, obligándolos además a llevar a cabo una reparación del daño ecológico efectiva.

Bibliografía

- Brown R. L. 2004. Salvar el Planeta, Plan B: Ecología para un mundo en Peligro. Ed. Paidós Ibérica, Controversias. Barcelona, España.
- Bejarano, F. 1994. Por una Producción Limpia de Desechos Tóxicos. Cuadernos para una sociedad sustentable. F. E. Stiftung y Grupo de Estudios Ambientales, A.C. Greenpeace, México.
- Bejarano, F. 1994. Argumentos para una prohibición total de residuos peligrosos en México. Greenpeace, México.
- Cortinas N. C. y Vega G. S. 1993. Residuos Peligrosos en el mundo y en México. Serie Monografías N°. 13. SEDESOL. I.N.E., México.
- González M, J. J. 2002. La Responsabilidad por el Daño Ambiental en México. Ed. Universidad Autónoma Metropolitana y Ed. Miguel Ángel Porrúa. Segunda edición. México.
- Legislación Ecológica Mexicana. 2005. Ed. Luciana. 6ª edn. México
- Rivero S. O. Ponciano R. G. y González M. S. 1996. Los Residuos Peligrosos en México. Ed. PUMA, UNAM, México.

Contaminación del Medio Ambiente y Efectos Sobre la Salud del Hombre

Meijueiro Morosini; Ma. de las Mercedes; Rodríguez Pérez, Martha; Barragán M, Mercedes
Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Fac. de Química. UNAM.México, D.F.
e-mail: mmeijueiro@yahoo.com.

Environmental Pollution and Human Health Effects

Abstract

Chemical air pollutants like O₃, CO, CO₂, NO, NO₂, Lead and suspended particles, are quite harmful for the health and specially for children and seniors. We present a review of several studies related to the effects of pollution on human health publishing in the leading medical journals. Some of the studies reviewed were carried out at Mexico City's hospitals, the most polluted city in the world according to the Guinness records. Some guidelines and suggestions for the protection of the health are discussed.

Objetivo

Conocer los contaminantes más comunes del medio ambiente, saber que daños causan en la salud del hombre y proponer algunas soluciones para estos problemas.

Situación Actual.

La contaminación atmosférica se define como la presencia de sustancias en el aire, en cantidades que pueden ser perjudiciales para la vida, afectar estructuras, materiales y ocasionar cambios en las condiciones meteorológicas o climáticas. A lo largo de su existencia, el ser humano ha propiciado el deterioro del ambiente por la contaminación atmosférica.

La composición de nuestro planeta está integrada por tres elementos físicos: uno sólido, la litosfera, otro líquido, la hidrosfera, y otro gaseoso, la atmósfera. Precisamente la combinación de estos tres elementos es la que hace posible la existencia de vida sobre la Tierra.

La litosfera: es la capa externa de la Tierra y está formada por materiales sólidos, engloba la corteza continental, de entre 20 y 70 Km, de espesor, y la corteza oceánica o parte superficial del manto consolidado, de unos 10 CMS de espesor. Se presenta dividida en placas tectónicas que se desplazan lentamente sobre la astenosfera, capa de material fluido que se encuentra sobre el manto superior.

Las tierras emergidas son las que se hallan situadas sobre el nivel del mar y ocupan el 29% de la superficie del planeta. Su distribución es muy irregular, concentrándose principalmente en el hemisferio Norte o continental, dominando los océanos en el hemisferio Sur o marítimo. Las tierras emergidas se hallan repartidas en seis continentes: Asia, Europa, África, América, La Antártica y Oceanía.

La hidrosfera: engloba la totalidad de las aguas del planeta, incluidos los océanos, mares, lagos, ríos y las aguas subterráneas. Este elemento juega un papel fundamental al posibilitar la existencia de vida sobre la Tierra, pero su cada vez mayor nivel de alteración puede convertir el agua de un medio necesario para la vida en un mecanismo de destrucción de la vida animal y vegetal.

El agua salada ocupa el 71% de la superficie de la Tierra y se distribuye en los siguientes océanos: El océano Pacífico, El océano Atlántico, El océano Índico, El océano Glacial Ártico, El océano Glacial Antártico.

En la Tierra el agua se encuentra en permanente circulación, realiza un círculo continuo llamado ciclo del agua. El agua de los océanos, lagos y ríos y la humedad de las zonas con abundante vegetación se evapora debido al calor. Cuando este vapor de agua se eleva comienza a enfriarse y a condensarse en forma de nubes, hasta que finalmente precipita en forma de lluvia nieve o granizo. El ciclo se cierra con el retorno del agua de las precipitaciones al mar, la escorrentía, a través de las corrientes superficiales, los ríos, y los flujos subterráneos del agua infiltrada en el subsuelo, los acuíferos.

La atmósfera: La Tierra está rodeada por una envoltura gaseosa llamada atmósfera, que es imprescindible para la existencia de vida, pero su contaminación por la actividad humana puede provocar cambios que repercutan en ella de forma definitiva.

La atmósfera es una capa gaseosa de aproximadamente 10.000 Km de espesor que rodea la litosfera o hidrosfera. Está compuesta de gases y de partículas sólidas y líquidas en suspensión atraídas

por la gravedad terrestre. En ella se producen todos los fenómenos climáticos y meteorológicos que afectan al planeta, regula la entrada y salida de energía de la tierra y es el principal medio de transferencia del calor. El mayor porcentaje de la masa atmosférica se encuentra concentrado en los primeros kilómetros. Es así como el 50% de ella se localiza bajo los 5 Km, el 66% bajo los 10 Km y sobre los 60 Km se encuentra sólo una milésima parte. La atmósfera presenta una composición uniforme en los primeros niveles y está estructurada en capas horizontales de características definidas.

El aire puro se define como aquél que no tiene partículas sólidas ni líquidas y el aire seco es aquel que no tiene vapor de agua.

La atmósfera está compuesta por tres gases fundamentales: nitrógeno, oxígeno y argón, los cuales constituyen el 99.95% del volumen atmosférico. De ellos, el nitrógeno y el argón son geoquímicamente inertes, lo que implica que permanecen en la atmósfera sin reaccionar con ningún otro elemento. En cambio, el oxígeno es muy activo y su presencia está determinada por la velocidad de las reacciones del oxígeno libre con los depósitos existentes en las rocas sedimentarias.

Los restantes componentes del aire están presentes en cantidades muy pequeñas y se expresan en volumen en partes por millón (ppm) o en partes por billón (ppb)

El dióxido de carbono es un gas invernadero. Llega a la atmósfera por la acción de los organismos vivos y en menor medida por la descomposición de elementos orgánicos y la quema de combustibles fósiles. Mantiene su equilibrio gracias al proceso de fotosíntesis y la absorción de la biosfera y los océanos.

La presencia de ozono es relativamente pequeña y está determinada por el balance entre las reacciones que lo producen y destruyen. Se origina en la atmósfera superior por la acción de la radiación ultravioleta que disocia las moléculas de oxígeno permitiendo su recombinación en ozono (O₃).

Sabemos que las entidades clínicas infecto-respiratorias relacionadas con la inhalación de contaminantes son: Faringitis, Rinofaringitis, Otitis, Sinusitis, Bronquitis, Bronconeumonía, Tos crónica, Asma.

Métodos empleados

Revisión de artículos médicos de la literatura internacional de revistas indexadas, principalmente PUB MED. Incluyendo lo publicado por ISAAC (Estudio Internacional de Prevalencia de Enfermedades Alérgicas en Niños) que analizan estas enfermedades. www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez

Un contaminante atmosférico es cualquier sustancia (química o biológica) que al agregarse al aire puede modificar sus características naturales, por ejemplo, el humo, los polvos, los gases, las cenizas, las bacterias, los residuos y los desperdicios. Además de los contaminantes atmosféricos, los contaminantes del ambiente incluyen también a todo aquello que altere sus características naturales, como el calor, la radiactividad y el ruido. Los contaminantes químicos atmosféricos se clasifican por su origen en primarios y secundarios. Los contaminantes primarios están en la atmósfera tal y como fueron generados por procesos naturales o por actividades del ser humano, son ejemplos el monóxido de carbono (CO) y el bióxido de azufre (SO₂). Los contaminantes secundarios son los que se forman en la atmósfera por reacciones químicas o fotoquímicas en las que intervienen contaminantes primarios, por ejemplo, el ozono (O₃) y los sulfatos.

Resultados

Se han identificado una gran cantidad y variedad de contaminantes. Esta presentación se refiere a aquellos con efectos sobre la salud y para los que se han definido normas de concentraciones permisibles en la atmósfera. Estos son: el ozono (O₃), el monóxido de carbono (CO), el bióxido de azufre (SO₂), el bióxido de nitrógeno (NO₂), el plomo (Pb), las partículas suspendidas totales (PST) y las partículas menores de 10 micrómetros de diámetro (PM₁₀).

Ozono: El ozono es una molécula con 3 átomos de oxígeno, la formación de ozono en la troposfera involucra una serie de reacciones químicas como la combinación de los óxidos de nitrógeno en presencia de compuestos orgánicos volátiles reactivos (VOC), producidos por un combinado de hidrocarburos no procesados por los automóviles y el oxígeno diatómico en presencia de luz solar. También son esenciales elevadas temperaturas atmosféricas y/o radiación intensa. El dióxido de

nitrógeno (NO₂) emitido a la atmósfera absorbe radiación solar ultravioleta de longitud de onda inferior a 420 nm, y este óxido se descompone en monóxido de nitrógeno (NO) y oxígeno atómico(O):



El oxígeno atómico generado es muy reactivo y reacciona rápidamente con el oxígeno molecular del aire (O₂), pasando a formar ozono (O₃)



Se produce una reacción inversa en la que se consume ozono y NO para producir oxígeno molecular y NO₂.



Por lo tanto, existe un equilibrio químico controlado por la reacción NO-NO₂. Aquí es donde intervienen los compuestos orgánicos volátiles (VOC) ya que reaccionan con el monóxido de nitrógeno, reduciendo su concentración. Esto influye en el equilibrio con el ozono, ya que impide la reacción de este con el monóxido de nitrógeno, aumentando así la concentración de ozono en el ambiente.

El principal sitio de acción del ozono, en el ser humano, es en la mucosa de las vías respiratorias. Los síntomas que se observan con mayor frecuencia son: tos, sibilancias, cefalea náusea, malestar general e irritación conjuntival de la nariz y de la faringe ocasionando absentismo escolar, laboral, aumento en la sensibilidad de las personas sensibles a aeroalérgenos, incremento en las visitas a los servicios de urgencias de los hospitales, por aumento en la frecuencia de cuadros respiratorios agudos, crisis de asma, y sus complicaciones como neumonías, incremento en el uso de medicamentos y en los días de hospitalización.

También se encuentra en este momento una línea de investigación respecto a su efecto cardiorrespiratorio. Recientemente se han reportado los efectos del Ozono a largo plazo que incluye: retraso en el crecimiento de la función pulmonar de un niño sano, complicaciones en personas con enfermedades respiratorias crónicas, como asma, e inclusive cáncer pulmonar.

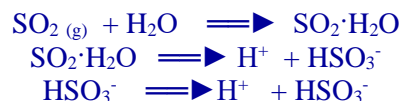
Reportes recientes mencionan relación estadísticamente significativa entre exposición a ozono en mujeres embarazadas y en sus hijos premadurez, bajo peso al nacer y malformaciones congénitas cardíacas. En personas voluntarias sanas al exponerse por una hora en cámaras con concentraciones de ozono mayores a 13 ppm al hacerles lavados bronquiales alveolares en el quirófano se concluye que existe daño directo al epitelio bronquial, con la liberación de sustancias proinflamatorias que ocasionan hiperactividad bronquial (mayor susceptibilidad a bacterias, virus e irritantes). Hay evidencia de mutaciones genéticas in Vitro e in vivo por exposición a ozono y se ha referido a este agente como un posible factor de incremento de cáncer de pulmón.

Monóxido de carbono (CO): El monóxido de carbono es un gas incoloro, inodoro, ligeramente más denso que el aire. Está compuesto por un átomo de carbono y uno de oxígeno, y es el resultado de la combustión incompleta de materiales de origen orgánico, fosilizado o no. Se dice que los vehículos automotores son responsables de más del 90% de la emisión de monóxido de carbono a la atmósfera, pero este compuesto también puede tener su origen en cocinas, fraguas y maquinaria industrial. Cuando un individuo se expone a monóxido de carbono no lo percibe, porque como ya se mencionó es incoloro e inodoro y no es causa de dolor ni de irritación primaria de las mucosas. Durante la exposición, el monóxido de carbono no se acumula, su absorción y su excreción dependen de la diferencia de la presión parcial del gas en la sangre y en el aire alveolar. Este compuesto compite con el oxígeno por los sitios de unión de las hemoproteínas acarreadoras de oxígeno y forma un compuesto estable la carboxihemoglobina (COHb), que desplaza al oxígeno por lo que disminuye la presión parcial de oxígeno en la sangre y ocasiona hipoxia tisular. La relación entre el monóxido de carbono en el aire y las concentraciones de carboxihemoglobina en la sangre dependen principalmente de la duración de la exposición y de la función cardiorrespiratoria del individuo. De acuerdo con la norma de calidad del aire de los Estados Unidos de Norteamérica, la concentración de carboxihemoglobina permisible en una persona expuesta a una concentración de 10 mg por m³ (9 ppm) durante una hora es de 1.2 a 1.5%, pero en fumadores de 20 o más cigarrillos por día puede alcanzar un valor de 4 a 7%.

Aunque se ha observado que concentraciones de 3.2 a 4.2% de carboxihemoglobina se asocian a deterioro de la capacidad de razonar, los efectos nocivos para la salud se observan cuando la concentración es de 5% o más. Los principales efectos de la inhalación de monóxido de carbono son: alteraciones de la percepción y de las funciones cerebrales, disminución de los reflejos osteomusculares, mareo, inconsciencia y muerte. Las personas con insuficiencia cardíaca son particularmente susceptibles

a este contaminante porque a diferencia del individuo sano, no pueden compensar la falta de oxígeno con un aumento del flujo sanguíneo al organismo. En este grupo de paciente la inhalación de monóxido de carbono puede ocasionar desde una disminución de la capacidad para hacer ejercicio y dolores musculares, hasta manifestaciones clínicas de angina de pecho.

Bióxido de azufre (SO₂): El bióxido de azufre es un gas que está formado por un átomo de azufre y dos de oxígeno. Se puede generar tanto en fuentes naturales como por la ignición de combustibles fósiles, es emitido en forma significativa por plantas termoeléctricas. Los óxidos de azufre son solubles en agua, y al hidratarse forman ácidos irritantes.



Estos penetran al organismo por la vía aérea y se asocian a disminución de la función pulmonar normal y ocasionan hiperactividad pulmonar e inclusive implicación en defectos cardiacos congénitos en niños cuyas madres estuvieron expuestas a niveles elevados de SO₂ en el embarazo.

Bióxido de nitrógeno (NO₂): El bióxido de nitrógeno está compuesto por un átomo de nitrógeno y dos de oxígeno. Los óxidos de nitrógeno son emitidos tanto por fuentes naturales, por ejemplo los relámpagos y las emisiones volcánicas, como por fuentes artificiales como los motores de combustión interna, las plantas generadoras de energía térmica, las instalaciones industriales, los sistemas de calefacción y los incineradores.

El bióxido de nitrógeno es un gas irritante que se absorbe en la mucosa de las vías respiratorias y en los alvéolos. Los pocos estudios epidemiológicos realizados sobre sus efectos en la salud sugieren que aumenta la susceptibilidad a infecciones respiratorias y, en pacientes con asma, provoca disminución de la capacidad de ventilación e inclusive fibrosis pulmonar. Estos efectos se han observado cuando la concentración promedio es de 0.08 a 0.15 ppm. La exposición puede ser detectada en sangre y orina por la presencia de ácidos nítrico y nitroso o sus sales. Esta exposición se ha relacionado con infecciones y muerte de prematuros, recientemente se ha mencionado su posible implicación con Linfoma Hodking de niños. En sujetos expuestos a alta concentración los efectos máximos pueden ocurrir entre 1 y 3 días después de la exposición.

Plomo (Pb): El plomo es un metal que abunda en la corteza terrestre. Es emitido al ambiente por fuentes naturales como los volcanes y por actividades humanas como la industria. Se le encuentra formando compuestos en soldaduras, pinturas, acumuladores, pilas secas y cerámica. También se utiliza en insecticidas (arseniato de plomo) para proteger de parásitos al ganado. El tetraetilo de plomo es un compuesto que desde 1923 se adicionó a las gasolinas como agente antidetonante.

La forma química del plomo determina su comportamiento al interactuar con el cuerpo humano. Los compuestos orgánicos se absorben rápidamente por la piel y las mucosas, los inorgánicos lo hacen por las vías respiratoria y gastrointestinal. La excreción se lleva a cabo principalmente por orina y en menor cantidad por la bilis y la exfoliación de tejido epitelial. La mayor parte del plomo en el aire ambiente se encuentra en forma de partículas de diámetro aerodinámico menor de 10µm (PM₁₀) y puede ser inhalado. Se considera que un adulto sano puede retener en los pulmones del 10 al 80% de las partículas suspendidas inhaladas y que, de ellas, un 50% del plomo pasa a la circulación. Cuando el plomo se ingiere, la proporción que se absorbe por el tracto gastrointestinal es del 10 al 15% aproximadamente para los adultos y hasta el 50% para los niños. Cuando la dieta es baja en calcio, vitamina D, hierro o zinc, la absorción de Pb aumenta. Se acumula en los dientes, los huesos, y el sistema hematopoyético. La exposición a concentraciones superiores a los 10 µg/dL en niños, mujeres embarazadas y en período de lactancia y de 25 µg/dL para el resto de la población tiene consecuencias en diversos órganos y sistemas. En el sistema hematopoyético, interactúa con los sitios donde hay grupos sulfidrilos y altera acciones enzimáticas, como las de los grupos HEMO para la producción de hemoglobina y citocromos. También produce acumulación de proto-porfirinas en los eritrocitos, interfiere con la actividad de la ATPasa Na/K (bomba de sodio-potasio), se adhiere a la membrana de los glóbulos rojos aumentando su fragilidad y reduciendo su supervivencia. Todo lo anterior da como resultado anemia microcítica. En el riñón, la exposición aguda produce disminución reversible de la función renal; por daño en los túmulos proximales, con aminoaciduria, glucosuria y fosfaturia; la

exposición crónica causa fibrosis intersticial progresiva con insuficiencia renal crónica. Los síntomas gastrointestinales: anorexia, náuseas, constipación y dolor abdominal suelen aparecer a concentraciones de plomo de 80 µg/dL. Los espasmos abdominales intensos (“cólico de plomo”) ocurren cuando las concentraciones de plomo llegan a los 150 µg/dL. Se acumula en el sistema esquelético, en forma de trifosfato de plomo, y se libera durante la desmineralización del hueso con el envejecimiento y durante el embarazo; el plomo liberado, puede afectar el desarrollo del feto. En el sistema nervioso central produce edema, efecto citotóxico directo y encefalopatía, que con frecuencia es irreversible. En el sistema nervioso periférico el plomo ocasiona neuropatía por sus efectos en la vaina de mielina.

Partículas suspendidas

En este grupo se incluyen sustancias que se desprenden al ambiente como el polvo proveniente de suelos erosionados y caminos sin asfaltar; o que se forman en la atmósfera por reacciones químicas o fotoquímicas, en las que intervienen gases y compuestos orgánicos. Se consideran como partículas inhalables a las que tienen un diámetro igual o menor de 10 µm, y se clasifican en:

1. Partículas burdas, con un diámetro aerodinámico menor de 10 µm (PM₁₀) y mayor de 2.5 µm. Están compuestas principalmente por sílice, titanio, aluminio, sodio, hierro y cloruros;
2. Partículas finas, con un diámetro aerodinámico igual o menor a 2.5 µm (PM_{2.5}). Están compuestas por productos derivados de la combustión, particularmente del diesel, e incluyen carbono, plomo, vanadio, dióxido de azufre y dióxido de nitrógeno;
3. Las partículas ultrafinas son aquellas que tienen un diámetro aerodinámico menor de, 1 µm. Están compuestas por los productos de quemas agrícolas y forestales y por la combustión de gasolina y diesel. Sin embargo, permanecen aisladas en la atmósfera durante períodos muy cortos, ya que tienden a unirse a partículas de mayor tamaño.

Los efectos de estos contaminantes en la salud se conocen parcialmente, las partículas finas pueden ser más tóxicas que las grandes. Se han realizado varios estudios sobre sus efectos en el aparato respiratorio, pero ya se sabe su efecto sobre niveles de plaqueta en sangre, existe línea de investigación respecto a la frecuencia de cuadros de angina e infarto cardiaco.

Diesel: El agente contaminante más peligroso de las Partículas Suspendidas es el Diesel, ya que se forma de partículas finas y ultra finas, por eso en estudios de radioisótopos sabemos que puede quedarse hasta en un 80 % en los pulmones y llegar a la sangre, pasando por los alvéolos fácilmente, ocasionando Síndrome de muerte súbita en lactantes, Incremento en la morbilidad y, mortalidad de enfermedades Respiratorias, Agudas y Crónicas, Leucemia y Linfomas en niños, así como incremento de efectos cardiacos congénitos al nacer.

La exposición a concentraciones altas de partículas suspendidas por breves períodos en adultos mayores, en niños y en pacientes con enfermedades cardiorrespiratorias y con asma, se ha relacionado con aumento de la morbilidad por enfermedad pulmonar obstructiva crónica y neumonía, y de la mortalidad por cardiopatía isquémica.

En estudios importantes referentes a la Ciudad de México en 1995 se relaciona la exposición a O₃, PM₁₀ con el aumento de infecciones respiratorias agudas (IRA) en 9 % e incremento de crisis de asma en niños en 23-44 %. En 1996 la Secretaría de Salud y el Instituto Nacional de Salud Pública y los 2 hospitales pediátricos más importantes reportan que la exposición a O₃ y NO₂ incrementó la (IRA) de 8-12 % y la crisis de asma en niños subió a 43%, en 1997 se reporta incremento en 29% de IRA en población abierta por exposición a O₃. En 2004 se publica mejoría de los cuadros de crisis de asma en niños, en un 27% con ingesta previa de vitaminas C y D.

Consideraciones finales. La Academia Americana de Pediatría publicó los valores normados actuales para O₃, NO₂, PM finas y ultrafinas, que no protegen la salud de los niños, por lo que se solicita a las autoridades, se cambien. Se debe evitar actividades físicas extramuros en días contaminados o vivir en lugares lejos de áreas con tráfico, para disminuir el efecto de los contaminantes. La salud pública se beneficiaría al mejorar la calidad del aire y por lo tanto la calidad de vida. Los profesionales de la salud debemos de hacernos escuchar para que se cambien las políticas ambientales y se mejore la calidad del aire en todo el planeta.

Conclusiones

Los contaminantes afectan a todos los seres vivos. Los más afectados en la salud por la contaminación atmosférica son los niños y las personas de mayor edad, asmáticos, pacientes con enfermedades respiratorias crónicas, deportistas, trabajadores de la vía pública, mujeres embarazadas.

Como **recomendaciones** se indica que se debe revertir el efecto dañino de los contaminantes mediante y tener en cuenta las siguientes aseveraciones:

1. Monitoreo Ambiental (para información a toda la población y para estudios científicos).
2. Nuevos planes de Agricultura, Ganadería e Industria.
3. Reforestación urgente.
4. Apoyo para Implementación e Investigación de Energías Alternativas Limpias.
5. Analizar en cada paciente los Factores de Riesgo antes mencionados.
6. Cambios de hábitos alimenticios: Incremento de ingesta de fruta y verduras frescas.
7. Atender en forma oportuna y adecuada las complicaciones no infecciosas e infecciosas.
8. Difundir la información en forma continua a toda la población.

Bibliografía

Brunekreef, B.; Holgate, S. L. 2002. 360 (9341) p.1233-42

Fondo Mexicano para la Conservación de la Naturaleza: www.fmcn.org/index-e.html.

Kunzlin, N. Respir J. E. 2002 20(1) p.198-209.

International Research and Information Network for Children's Health. Environment and Safety (INCHES) www.inchesnetwork.org.

International Society of Doctors for the Environment (ISDE), www.isde.org.

Physicians for Social Responsibility Environment and Health Program (PSR), www.psr.org.

Revista de Calidad Ambiental www.uninet.mty.itesm.mx/revista/temas/.html/

Romieu, I y otros. 1996. Am. J. Respir. Crit Care Med. 154, 300-307

Romieu, I. y otros. 1997. Archives of Environmental Health. 52, (5), 368-376

Téllez-Rojo, M.M. y otros. Salud Pública de México, 39, (6), 513-522

Trasande L. JACI 2005. 115:689-99.

Vallejo M. 2003. Gac Med Mex. 139, (1), 57-63.

World Health Organization, Protection of the human Environment. (WHO), www.who.int/peh/ceh.

ESTUDIO DEL BALANCE ENERGÉTICO EN PASTIZALES DE LA REGIÓN JESENÍKY (REPÚBLICA CHECA)

Ržonca J.¹, Pospíšil R.², Mičová P.¹, Svozilová M.¹, Pozdíšek J.¹

¹AGROINVESTIGACIÓN Rapotín, S. R. L., Výzkumníků 267, 78813 Vikýřovice, República Checa.

jozef.rzonca@vuchs.cz.

²UNIVERSIDAD ESLOVACA DE AGRICULTURA, TR. A.HLINKU 2, 949761 NITRA, REPÚBLICA ESLOVACA.

Energy budget analysis in grasslands of Jeseníky Region (Czech Republic).

Abstract

In 2003 - 2005 was carried out the energy analysis of the different types of permanent grassland utilization on the Jeseník locality. We estimated values of the additional energy inputs. Energy inputs increased according to the pratotechnologies from 2.2 GJ ha⁻¹ to 21.7 GJ ha⁻¹ in the study period. The fertilizers were the biggest energy inputs. Energy efficiency of transformation of additional energy decreased by using higher doses of industrial fertilizers. The calorific value increases with N ratio and also increases if the intensity of utilization decreases. We have noted the highest DM production and energetic efficiency (26.15) in low intensive grassland utilization, which means two cuts per year, first 15th June and next after 90 days.

Key words: energy, fertilization, grassland.

Palabras Clave: Energía, fertilización, pastizal.

Introducción

Durante mucho tiempo los hombres han dependido de los sistemas de agricultura sostenible para su supervivencia. En la actualidad, los sistemas agrícolas presentan grandes problemas debido al rápido crecimiento de la población humana y a la disminución de los recursos de energía disponible. Pimentel et al. (2005) dicen que debemos estudiar el uso eficiente de todos los recursos energéticos para lograr una agricultura sostenible en el futuro. La evaluación energética es un modo objetivo para medir la eficiencia de la producción agrícola. Este enfoque respeta las características de los productos finales y no depende de los precios en el mercado, ni de los sistemas económicos. Así mismo, pueden considerarse nuevos aspectos del sistema de los cultivos, tales como la rotación de especies de plantas o de las exigencias del uso de tecnologías. Con el balance energético podemos evaluar la eficiencia de la aplicación de abonos y pesticidas, la efectividad de las diversas maneras de labranza del suelo, la influencia de los subgéneros y diferentes condiciones agroecológicas (Pospíšil y Vilček, 2000).

Los objetivos de este trabajo son los siguientes: 1. analizar y cuantificar las entradas y salidas de energía en el proceso de producción de los pastizales utilizados y abonados con diferentes niveles de intensidades; y 2. definir el mejor manejo en función del uso eficiente de la energía.

Materiales y métodos.

El trabajo se realizó en el periodo de 2003-2005. Las parcelas experimentales se encuentran en la región de Jeseníky, en el nordeste de la República Checa, a una altitud entre los 390 m y 402 m sobre el nivel del mar. El suelo dominante es Cambisol con una textura arcillo-arenoso. Las características de este suelo se presentan en la tabla 1 y las características climáticas en la tabla 2. Las especies dominantes de los pastizales son *Taraxacum sect. Ruderalia*, *Dactylis glomerata*, *Lolium perenne*, *Poa pratensis* y *Trifolium repens*.

Para evaluar las entradas energéticas adicionales hemos utilizado los métodos y coeficientes publicados por Pospíšil y Vilček (2000; tabla 3) según el cálculo siguiente:

$$EE = EC + ET + EM + EA \text{ [GJ ha}^{-1}\text{]}$$

EC - energía de combustible = consumo por ha [l.ha⁻¹] * coeficiente

ET - energía en trabajo humano = horas de trabajo por ha [h.ha⁻¹]* coeficiente

EM - energía en máquinas = horas de trabajo por ha [h.ha⁻¹]* MV

EA - energía en los abonos = sustancia (N,P,K) [kg.ha⁻¹] * coeficiente

MV = (materialidad de máquina [Mg] * coeficiente) / vida útil de máquina [horas]

La energía de la biomasa (EB) se ha determinado por calorimetría en el laboratorio del Instituto de Investigación para la Cría Bovina en Rapotín.

La intensidad del uso fue la siguiente:

1. Intensiva: 4 cosechas por año (la primera cosecha el 15 de mayo y las demás cada 45 días).
2. Intensiva media: 3 cosechas por año (la primera cosecha el 31 de mayo y las demás cada 60 días).
3. Poco intensiva: 2 cosechas por año (la primera el 15 de junio y la segunda 90 días después).
4. Extensiva: 2 cosechas por año (la primera el 30 de junio y la segunda 90 días después).

Los modos de la fertilización fueron los siguientes.

A – sin fertilización

B – P:K 30:60 kg ha⁻¹

C – N:P:K 90:30:60 kg ha⁻¹

D – N:P:K 180:30:60 kg ha⁻¹.

Con estos datos se ha calculado:

- beneficio energético (PE) [GJ ha⁻¹] = energía en la biomasa – entradas energéticas adicionales
- efectividad energética (EFE) = energía de biomasa / entradas energéticas adicionales
- necesidad de energía adicional para la producción de 1 tonelada de biomasa (NE) = entradas energéticas adicionales / la cantidad de biomasa.

Los datos obtenidos se han analizado con el programa *STATISTICA* 6.0.

Tabla 1. Las características del suelo.

Característica	Horizonte			
	Am	Bv	Bv/Cc	Cc
Reacción del suelo 0,2 M KCl	4,63	4,60	4,41	4,44
P (Mehlich III) [mg kg ⁻¹]	53	78	27	29
K (Mehlich III) [mg kg ⁻¹]	108,6	62,2	53,1	44,6
Mg (Mehlich III) [mg kg ⁻¹]	123,7	96,8	131,1	165,5
Ca (Mehlich III) [mg kg ⁻¹]	1799	1442	1753	1875
C _{org} (Walkley-Black)[%]	1,34	0,732	0,33	0,19
C _{org} :N _{tot}	10,01	9,50	8,43	10,45
Porcentaje de saturación de bases [%]	84,52	81,06	86,21	88,90

Tabla 2. Datos climáticos.

Año	Mes	Ene.	Feb.	Mar.	Abr.	May.	Jun.	Jul.	Ago.	Sep.	Oct.	Nov.	Dic.
2003	Precipitación [mm]	74,6	18,7	30,9	25,8	80,8	32,1	59,8	25,9	23,7	70,2	24,8	76,3
	Temperatura [°C]	-6,0	-14,3	-3,8	6,7	15,5	18,4	18,3	19,2	12,2	5,1	5,2	-4,77
2004	Precipitación [mm]	96,9	31,8	11,9	34,3	20,9	65,4	51,5	59,3	41,0	49,8	114,1	40,9
	Temperatura [°C]	-9,7	-1,4	2,2	8,93	11,6	15,4	16,93	17,5	12,1	9,4	3,43	1,1
2005	Precipitación [mm]	90,1	46,0	27,1	22,9	75,8	51,1	78,1	68,8	18,7	50,1	-	-
	Temperatura [°C]	-1,3	-4,5	-0,7	8,9	12,7	15,6	18,3	15,7	13,4	8,1	-	-

Tabla 3. Los coeficientes de entradas energéticas por insumos.

Índice		Unidad	Coefficiente GJ
Fertilizante	N	1 kg	0,0802
	P	1 kg	0,032
	K	1 kg	0,0166
Gasolina		1000 l	35,28
Tractor		1 Mg	134
Implementos (simples)		1 Mg	63
Implementos (complejos)		1 Mg	88
Camión		1 Mg	149
Trabajo humano		1000 h	25,65

Resultado y discusión

Los resultados obtenidos del balance energético se presentan en la tabla 4. La más alta producción se presentó en la explotación poco intensiva (= 7,62 Mg de biomasa y 140,33 GJ energía bruta por hectárea) y la más baja en la explotación intensiva (= 6,57 Mg de biomasa y 120,82 GJ de energía bruta por hectárea).

La cantidad de la energía adicional relacionaba desde 2,17 GJ.ha⁻¹ hasta 21,67 GJ.ha⁻¹. Resultados similares han sido alcanzados por Majerník et al. (2002) estudiando el uso de energía en las praderas eslovacas. La demanda de energía ha crecido con el aumento de intensidad de explotación y abono de tierra. La figura I muestra la estructura de las entradas energéticas. El contingente de energía de combustible relacionaba desde un 7,38 por 100 hasta un 48,99 por 100 de las entradas de energía total. El trabajo humano participaba en la estructura de entradas energéticas desde un 0,56 hasta un 3,97 por 100. La partida más importante en las entradas energéticas es la energía en los abonos, que crecía hasta un 84,12 % en explotación extensiva con la dosis de nitrógeno de 180 kg.ha⁻¹.

Podemos considerar el coeficiente la efectividad energética como el índice del balance energético más objetivo (Kotorová et al., 2004). Mostramos unos datos de este índice en la tabla IV. La efectividad energética disminuye con el crecimiento de las dosis de abonos. Evaluando las medias brutas podemos decir que la más eficaz era la explotación poco intensiva, con el coeficiente medio de efectividad energética de 26,15.

Figura I. La estructura de las entradas energéticas (%).

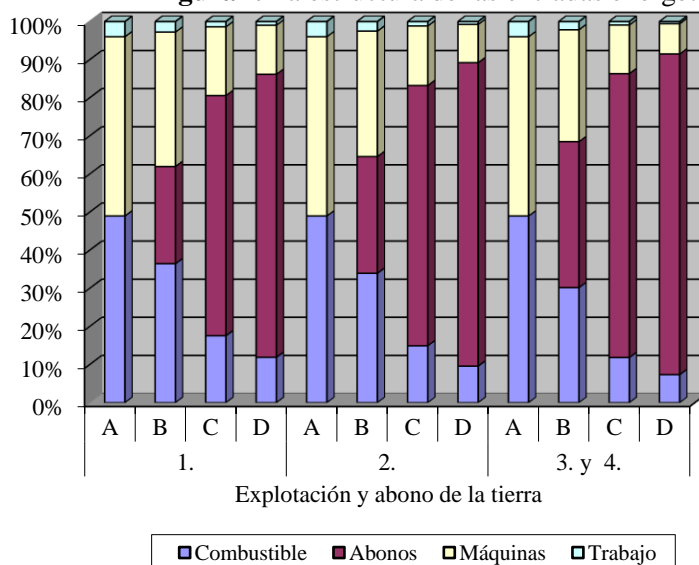


Tabla 4. El balance energético

Explotación	Fertilización	Biomasa [Mg ha ⁻¹]	EB ⁽¹⁾ [GJ ha ⁻¹]	EE ⁽²⁾ [GJ ha ⁻¹]	PE ⁽³⁾ [GJ ha ⁻¹]	EFE ⁽⁴⁾	NE ⁽⁵⁾ [GJ.Mg ⁻¹]	PC. ⁽⁶⁾ [GJ.Mg ⁻¹]
1	A	5,47	100,35	4,34	96,01	23,14	2,26	18,35
	B	5,58	101,74	6,49	95,25	15,67	3,38	18,23
	C	7,25	134,66	14,08	120,58	9,56	7,33	18,57
	D	7,96	146,53	21,67	124,86	6,76	11,29	18,42
			6,57	120,82	11,65	109,17	13,78	6,07
2	A	5,61	102,63	3,25	99,38	31,55	1,69	18,32
	B	6,10	111,45	5,41	106,04	20,61	2,82	18,27
	C	7,50	137,61	13,00	124,62	10,59	6,77	18,37
	D	8,58	158,30	20,21	138,09	7,83	10,53	18,46
			6,95	127,50	10,47	117,03	17,64	5,45
3	A	6,35	116,84	2,17	114,67	53,87	1,13	18,41
	B	6,88	126,12	4,32	121,80	29,17	2,25	18,34
	C	8,46	155,40	11,91	143,49	13,05	6,20	18,37
	D	8,78	162,95	19,13	143,82	8,52	9,96	18,54
			7,62	140,33	9,38	130,94	26,15	4,89
4	A	5,09	93,88	2,17	91,71	43,29	1,13	18,45
	B	6,25	114,83	4,32	110,50	26,56	2,25	18,37
	C	7,75	143,79	11,91	131,88	12,07	6,20	18,54
	D	7,62	142,08	19,13	122,95	7,43	9,96	18,63
			6,68	123,64	9,38	114,26	22,34	4,89

⁽¹⁾ energía de la biomasa, ⁽²⁾ entradas energéticas adicionales, ⁽³⁾ beneficio energético, ⁽⁴⁾ efectividad energética, ⁽⁵⁾ necesidad de energía adicional para producción de 1 tonelada de biomasa, ⁽⁶⁾ poder calorífico

La biomasa de gramíneas constituye un gran potencial y fuente de energía renovable. En la República Checa en el año 2030 se tendría que utilizar un 15 - 16 % de energía procedente de fuentes renovables (Estrategia Nacional). Por eso es conveniente interesarse en el poder calorífico. En la figura II podemos ver que el más alto poder calorífico lo hemos notado en la explotación extensiva. Esta diferencia entre la explotación extensiva y las demás era estadísticamente significativa. Entre otras maneras de explotación no hemos notado las diferencias significativas. La figura III muestra la influencia de la fertilización en el poder calorífico. Hemos notado diferencias significativas entre la variante no abonada con nitrógeno (B) y las que hemos abonado con esta sustancia (C, D). Pero no se ha notado diferencias entre dosis de nitrógeno.

Tabla 5. Análisis de varianza (ANOVA)

Índice	d.f.	Explotación	Fertilización	Efecto del año
		3	3	2
Producción de biomasa	MS	10,67	73,37	10,68
	F	10,08**	69,35**	10,10**
Energía de biomasa	MS	3564	26123	2609
	F	9,72**	71,67**	7,12**
Beneficio energético	MS	1396	6409	1372
	F	5,24**	241,91**	5,15*
Necesidad de energía	MS	2,18	35,49	0,31
	F	35,79**	581,62**	5,01*
Efectividad energética	MS	1400,11	8959,38	198,03
	F	30,697**	196,431**	4,34*

** $\alpha < 0,01$; * $\alpha < 0,05$

Figura II Fuerza de diferencias de poder calorífico (explotación)

P > 95

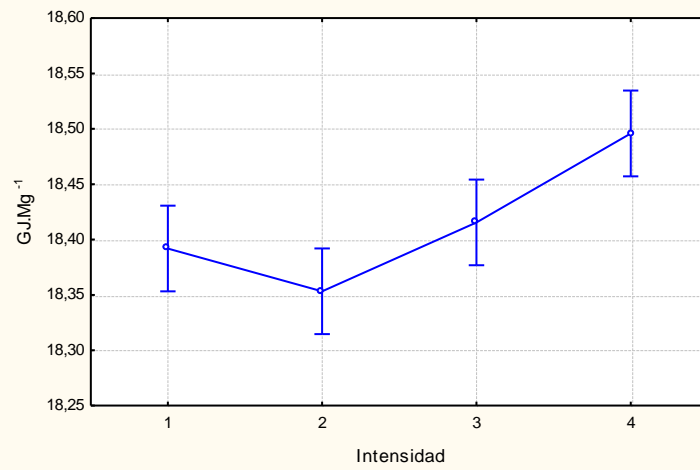


Figura III Fuerza de diferencias de poder calorífico (fertilización)

P > 95

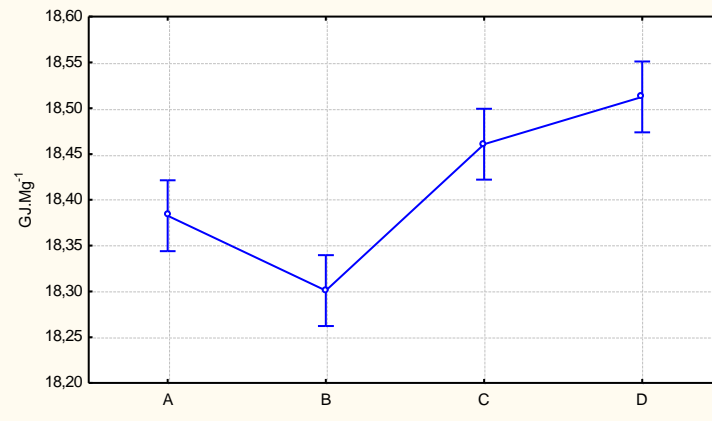
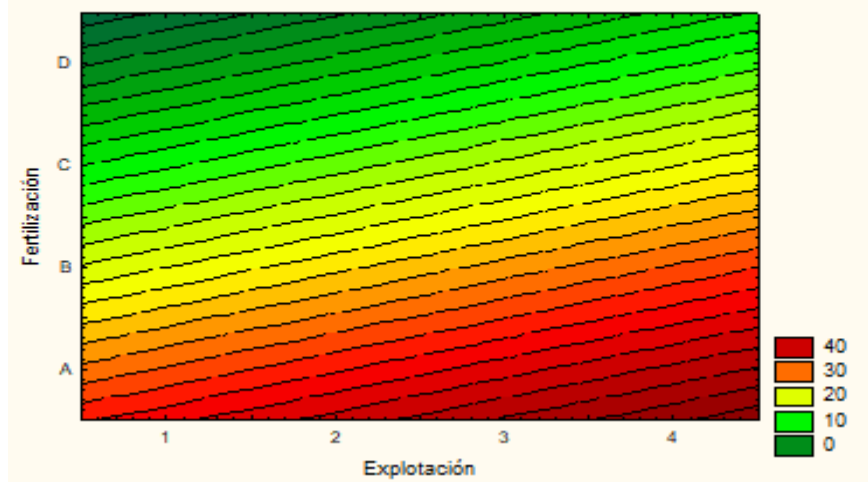


Figura IV. Efectividad energética

$$EFE = 37,1047 + 3,4168 * x - 10,267 * y$$



Conclusiones

- El poder calorífico crece con el aumento de la dosis de nitrógeno y con la disminución del tamaño de la explotación.
- La intensidad de explotación y fertilización disminuyen la efectividad de transformación de la energía adicional.
- Se notó la producción más alta en la explotación poco intensiva, es decir con 2 cosechas por año (la primera el 15 de junio y segunda 90 días después). En esta manera de explotación se producía más energía de biomasa consumiendo menos de energía no renovable.

Bibliografía

- Kotorová D., Pospíšil R., Ržonca J., Danilovič M., Balla P. 2004. The comparison of energy balance of grain crops cultivation at fluvi - eutric gleysols and haplic luvisols. Scientific papers. Michalovce: OVÚA, 2004, vol. 20, pp. 119 – 127. (eslovaco).
- Majerník F., Zmetáková Z. y Proksová E. 2002: Energetic balance of different grassland types. Modern mechanization in agriculture.2002, N. 6, pp. 18 -20. (eslovaco).
- Pimentel D. y Pimentel M. 2005. El uso de la energía en la agricultura, una visión general. LEISA Revista de Agroecología. junio 2005, pp. 5 – 7. (castellano),
- Pospíšil R. y Vilček J. 2000. Energetics of farming systems. Bratislava: RISC. 2000, 108 p. ISBN 80-85361-75-2. (eslovaco).

MUJERES Y DETERIORO AMBIENTAL

Emma Zapata Martelo¹, Blanca Margarita Gutiérrez Garza²

¹Doctora en Sociología. Profesora Investigadora titular Programa Género: Mujer Rural, Instituto de Socioeconomía, Estadística e Informática, Colegio de Postgraduados en Ciencias Agrícolas, Montecillo, Estado de México. Correo electrónico: emzapata@colpos.mx.

²Maestra en Ciencias de la especialidad Estudios del Desarrollo Rural. Investigadora auxiliar, Programa Género: Mujer Rural, Instituto de Socioeconomía, Estadística e Informática, Colegio de Postgraduados en Ciencias Agrícolas, Montecillo, Estado de México. Correo electrónico: blanma@colpos.mx.

Women and environmental deterioration

Abstract:

The social and environmental conditions help women in deteriorated volcanic soils zones be inserted in a soil recovery project with important results for group consolidation and positioning of women faced with this type of project.

Key words: *participation, gender, deteriorated environment.*

Resumen:

Las condiciones sociales y ambientales facilitan que mujeres, en zonas de suelos volcánicos deteriorados participen en un proyecto de recuperación de suelos con resultados importantes para la consolidación del grupo y un posicionamiento de las mujeres frente a este tipo de proyectos.

Palabras clave: participación, género, deterioro ambiental.

Aproximación al problema

Los objetivos de este trabajo son dos: analizar los procesos que favorecen la degradación de los suelos en Hueyotlipan, municipio de Tlaxcala, México, partiendo de los resultados, hasta hoy observados, producto de la apertura comercial, y el impulso de políticas restrictivas para el sector; y 2) presentar algunas acciones que un grupo de mujeres está realizando para aportar a la supervivencia de sus grupos domésticos, y enfrentar la degradación de sus ecosistemas.

Un primer paso para trabajar en esta zona fue un diagnóstico participativo seleccionando una muestra representativa de 243 hogares de acuerdo con el número de éstos por comunidad. Para enmarcar la interpretación de este instrumento, se analizaron los antecedentes que permiten entender el contexto rural, de la crisis que se vive desde 1970, cuando el gobierno decidió, entre una de sus políticas de desarrollo, la importación de 1.027.737 toneladas de maíz. A partir de esta decisión, es posible identificar dos rasgos centrales, que destacan en la dinámica del sector, y que en palabras de Marroni (2000) se traducen en crisis y modernización. El resultado de este modelo bipolar es: una mayoría de las y los pequeños productores empobrecidos, y un sector empresarial en expansión. Los pequeños productores con esta situación precaria tuvieron que enfrentar las políticas neoliberales de 1982, que significaron, el retiro progresivo de los instrumentos propios de la intervención del estado en el sector rural.

En la Reunión sobre la financiación para la lucha contra la pobreza rural, (México, 2002) en América Latina y el Caribe se expuso que existían alrededor de 121 millones de personas viviendo en las zonas rurales, de éstas, 77 millones son pobres y 47 millones vivían, según datos de 1999, en extrema pobreza. Estas cifras contienen en sí una problemática social que, en el caso de las mujeres rurales en América Latina, hablan entre otros, de un menor grado de escolaridad, frente a los varones. Según la FAO (1998) de cada tres varones analfabetos, hay siete mujeres que lo son. Además de esta situación de vulnerabilidad, la propiedad de la tierra muestra diferencias importantes por géneros. Antes de 1971, en México, existía la restricción para que las mujeres fueran sujetas de derecho a la tierra, aunque posterior a esta fecha, se dieron algunos cambios en la legislación agraria, pero de manera lenta. Esta problemática tiene, además de las implicaciones legales, hondas raíces culturales. Recién a fines del año 2000 se les reconocieron a las campesinas derechos sobre parcelas, tierras de uso común y solares urbanos (Robles, 2000).

Otra realidad de los últimos años es el abandono del campo por la población masculina, que responsabiliza a las mujeres de quehaceres múltiples que van desde el trabajo reproductivo, productivo y aquel de actividades de gestión comunal². Se observa la “feminización de la agricultura” ante la migración de los varones de la familia: padre, esposo, hijos, hermanos, situación que genera cambios para la población que permanece en sus comunidades, y se reflejan en las formas en que los habitantes reorganizan su vida cotidiana, sus actividades productivas, su forma de relacionarse en los grupos domésticos y dentro de la comunidad (Almeida, 2000).

Estos antecedentes son importantes, porque el trabajo diversificado de hombres y mujeres, en el área rural, repercute en el deterioro ambiental. Y, aunque existe una gran controversia acerca del concepto de degradación ambiental, en tanto los factores causales, aceptamos que este término se puede entender como pérdida de productividad económica y biológica, tanto de cosechas, como zonas de pastura, bosques y arboledas, como resultado de los distintos usos del suelo, o también, de una combinación de procesos producto de la actividad humana, y, de patrones de habitación (Blanco Lobo y Velásquez Gutiérrez, 2003). En este sentido, no intentamos establecer una relación de causa efecto, sin embargo, en este trabajo señalaremos algunos aspectos sociales que han contribuido a este proceso, coincidimos con algunas autoras que desde el feminismo ecológico plantean una relación estrecha entre las condiciones sociales y ecológicas, además de la conexión entre la destrucción ecológica, producto de la reestructuración económica y su implicación en las relaciones de género con la naturaleza (Mc Mahon, 2005).

Uno de los factores que, en nuestra opinión, favorecen el deterioro ambiental es la mercantilización de las relaciones de producción, y la monetarización del proceso productivo. Así, aunque el trabajo en el campo antiguamente era suficiente para el mantenimiento del grupo doméstico, en la actualidad, debe combinarse con trabajo en otros sectores. Con base en el diagnóstico realizado, 47.4% de la muestra, manifiesta que la actividad principal es el trabajo agrícola desarrollado en la parcela propia, aunque complementando con jornales en otros predios. Es una constante debido a la presión provocada por la monetarización del proceso productivo que incide en la búsqueda de ingresos extrapredio (Marroni, 2000).

En 21% de los hogares encuestados reportan que la ocupación cae en las dos actividades: el sector servicios y la parcela. Se ocupan sólo en el sector servicios 8.6%. Se observa una actividad agrícola de fin de semana, ya que 68.20% de los varones, viajan a las ciudades cercanas para completar el ingreso. Esta situación provoca que un número mayor de mujeres participen en labores agrícolas, además de las domésticas. Siguiendo la expectativa de que el varón controla el ámbito público externo y las mujeres el privado o interno, deben ellas ensanchar sus “mundos internos” para incluir las responsabilidades de la agricultura, las que derivan del cuidado de los animales, las domésticas y las de la comunidad (Song y Jiggins, 2003).

Un resultado de la implementación de las políticas de Libre Comercio, surgidas de los diferentes tratados iniciados en el país, es la importación masiva de productos que, como el maíz, subsistencia para los grupos domésticos, deterioró su precio de forma tal que la mayor parte de los predios de este municipio, dedican ya solo una pequeña parcela a este cultivo tradicional. Y, aunque programas como el PROCAMPO intentan su preservación temporal a través de incentivos económicos ya en franco retiro, las parcelas, en su gran mayoría, siembran cebada y algunos años trigo. La cebada es un producto completamente mecanizado que ocasionó el retiro de magueyes que antes estaban en los bordos de los predios, sirviendo de barreras contra la erosión eólica. El uso de maquinaria agrícola, fertilizantes y funguicidas contaminan la zona y los mantos freáticos, de forma tal, que los productos de recolección³ tradicionalmente usados para la alimentación de las familias rurales, no pueden consumirse. La agricultura y crianza de animales de traspatio que fueron suficientes para el consumo familiar, ahora son escasos debido a la erosión progresiva de las tierras de cultivo, la deforestación de la zona y la falta de inversión e ingreso. Esto le da una particularidad, a lo que ya se ha denominado el mercado de la tierra. Tlaxcala es uno de los estados con más movimiento de tierras (Procuraduría Agraria, 2000), de forma

² Son actividades reproductivas aquellas que implican la responsabilidad de crianza y educación de los hijos, además de las tareas domésticas; el trabajo productivo es aquel realizado por mujeres y hombres por un pago de dinero o en especie. Las de gestión comunal, son aquellas que las mujeres emprenden, en el ámbito de la comunidad, como una extensión de su rol reproductivo (Moser, 1995).

³ Hongos, quelites, verdolagas, lenguas, malvas, quintoniles, *etc.*

que el uso de las tierras comunales que tienen un valor en la economía informal de las familias rurales se ve disminuido por la creciente degradación, tanto en calidad, como en cantidad de estos espacios y la transformación de estos (venta y alquiler de tierras), fenómenos que Agarwal (2004) designa como factores primarios subyacentes en los efectos de clase y género del cambio ambiental.

La tenencia de la tierra se encuentra pulverizada en las comunidades, la que tienen 76,6 % de las y los entrevistados alcanza entre 2 y 4 hectáreas. Son pocos (14,8 %) los que tienen de 4 a 6 hectáreas. Parcelas de mayor extensión sólo las poseen el 8,6 % de los entrevistados. Las tierras no descansan, sino que están constantemente en producción, esto no significa que todos las y los entrevistados tengan parcela, ya que el 16,9 % declaran carecer de este bien.

Con relación al uso y manejo de los recursos naturales se constata que en esta zona las mujeres se sitúan en una posición de desventaja tanto la propiedad como de la decisión acerca del uso de los recursos existentes. Existe un número mínimo de mujeres ejidatarias propietarias respecto al número de ejidatarios. Esta tendencia continúa acentuándose ya que el porcentaje de jefes de familia que heredarán la tierra a las mujeres hijas o esposas es mínimo, comparado a la sucesión de derechos a los hijos varones. Sin embargo, es mayor el número de mujeres que venden la tierra cuando la reciben como herencia, comparado al número de varones. Las mujeres heredan a los hijos varones, en el supuesto de que las hijas se casarán y podrán acceder a una propiedad a través del marido. Por la costumbre, las mujeres no creen que al ser propietarias cambie su situación respecto a la toma de decisiones con respecto al uso manejo de los bienes de la familia (agua, tierra), la venta de la tierra, la herencia de ésta, el uso del recurso agua, la decisión de migrar y los beneficios del dinero (crédito/remesas).

Se presenta una mayor diversificación económica, ya que además de las labores agrícolas y pecuarias, el trabajo fuera y dentro de la comunidad (jornaleros, comercio) una parte importante de la población, en el municipio, se dedica a la maquila domiciliaria⁴. Esta actividad soluciona la necesidad de contar con un ingreso inmediato, pero aumenta la carga de trabajo realizado en condiciones de explotación debido a la informalidad de éste (sin horario, a destajo, sin garantías ni seguridad social) lo que provoca la inclusión mujeres, niños, niñas, jóvenes y personas mayores. A pesar de esto, el 49,4 % de las mujeres encuestadas opinaron que, si ellas pudieran decidir sobre su participación en algunas tareas, el trabajo remunerado domiciliario constituye la primera opción frente al trabajo en la ciudad (9,5 %), en el campo (7,5 %), o solamente el doméstico (33,3 %). La responsabilidad sobre los hijos, el solar, los adultos mayores, y en algunas ocasiones los animales, conlleva un escenario de explotación de los y las trabajadoras en distintas variantes.

Sin embargo, a mayor escolarización la participación en los procesos de decisión es más equitativa. La utilización de los recursos naturales, el consumo, el conocimiento y las relaciones entre estos factores presentan una serie de transformaciones, que en este entorno se derivan de las actividades realizadas cotidianamente, tanto las no remuneradas (domésticas y reproductivas) como aquellas remuneradas fuera del hogar. Estas actividades, como ya se señalaba, derivan en una transformación de los procesos vividos al interior de las comunidades, y en la manifestación de cambios en: la economía familiar, el manejo de los recursos naturales, la nutrición, las expectativas de vida, el consumo y las relaciones con la tierra (renta/venta), cuyos efectos de manera circular se traducen en: la utilización de los recursos naturales, el consumo, el conocimiento y las relaciones sociales. El fenómeno de la contaminación (presas, productos de recolección) producto de la creciente urbanización en esta zona tiene efectos sobre la nutrición familiar (consumo de algunas especies: carpas), el ingreso (pesca como alternativa de empleo) y la presencia de enfermedades diarreicas y de la piel. Algunas comunidades, además, el tipo de manejo y el cambio en el uso productivo del suelo, provocan efectos ambientales por la creciente dependencia en el uso de productos agrícolas.

El papel del Estado podría ser importante para reactivar la economía campesina, pero solo funciona como factor de contención social a través de los distintos programas y proyectos que lejos de unir a las y los campesinos, actúan como factor de desunión. También los proyectos que se destinan a las mujeres rurales, en ocasiones, su implementación, tiende a incrementar la de por sí agobiante jornada de trabajo. En este sentido, el rol como gestoras comunitarias, promovido por los distintos proyectos de desarrollo rural, permite la supervivencia de las mujeres y sus familias, aunque inciden poco o nada en la organización de las mujeres (Moser, 1995). La actividad de gestión comunitaria, presente en la zona

⁴ Confección de mochilas, prendas de vestir, flores, adornos incrustados en la ropa interior de exportación a los Estados Unidos, chamarras, armado de juguetes, collares, etcétera.

estudiada, solo permite satisfacer necesidades prácticas (inmediatas) de las mujeres (alimentación, servicios, infraestructura, herramientas de trabajo, animales, etcétera). Son actividades ocasionales, incrementadas en alguna campaña electoral ya sea municipal, estatal o nacional, diferentes a las planteadas por la organización que conlleva el ejercicio de la adquisición de habilidades para satisfacer necesidades estratégicas que favorezcan el crecimiento de las mujeres y su capacidad de decidir.

En México, en los últimos sexenios, se han diseñado y desarrollado varios programas de desarrollo rural. La participación por incentivos ha sido una constante en este municipio. Proyectos varios se destinan a las mujeres, varones y jóvenes, pero generalmente los abandonan al poco tiempo de implementarse. En cada período de gobierno se enfatizan rasgos específicos, se potencian algunas acciones y se trata de incluir a algunos actores excluidos del desarrollo, por lo que la inserción de las mujeres es una política, producto de varias reuniones en el ámbito mundial, promovida desde los años setenta. Sin embargo, aspectos tales como la propiedad de la tierra continúan pendientes (León, Deere, 2005). Las costumbres, según el 75,7% de las entrevistadas influyen en primer lugar para que las mujeres no sean propietarias de la tierra; el 10,7% opinan que las leyes, y el 9,1 % opina que ambas razones influyen. La condición de no propietarias de la tierra debe subrayarse en distintos foros, ya que cabe señalar que, con relación a la toma de decisiones en la comunidad, desde la Revolución son las asambleas ejidales la instancia donde se toman las decisiones importantes con relación al ejido y en estas, solo pueden votar quienes son propietarios de la tierra⁵.

La participación de las mujeres ha existido siempre, su visibilidad ha sido objeto de numerosas políticas. Desde los años setenta, en los distintos programas se buscó implementar enfoques (MED/GED)⁶ que ayuden sobre todo a las mujeres de bajos ingresos. Esta preocupación por las mujeres de escasos recursos ha coincidido históricamente con un reconocimiento de su importante rol en el desarrollo (Moser, 1995) que implica diferentes posibilidades (bienestar, antipobreza, eficiencia; equidad y empoderamiento)⁷. La implementación de estos enfoques varía con el paso de los años, algunos de estos fueron, o son, más populares que otros.

El trabajo en el municipio: Una práctica incluyente o excluyente

En este apartado analizaremos la participación a través de las actividades planteadas en dos iniciativas: el proyecto *REVOLSO (Rehabilitation Volcanic Soils)* y la realización de un proyecto diseñado desde las mujeres para reactivar el manejo más sustentable de los solares. El proyecto “Género, tenencia de la tierra y empoderamiento en regiones tepetateras del estado de Tlaxcala” forma parte de un trabajo concebido, en forma integral, desde su inicio (aspectos sociales y técnicos). Esto supone, la posibilidad de conocer la participación de las mujeres rurales en una zona deteriorada ecológicamente por los factores descritos al inicio de este trabajo. En un segundo momento se determinó trabajar en una parcela de tepetate, de propiedad comunal, y previamente roturada. La comunidad (López Mateos)

⁵ En López Mateos existe un grupo de mujeres organizadas a través de la Unidad Agrícola de la Mujer (UAIM). A las integrantes de éste se les exige cumplir con las faenas y obligaciones ejidales, pero se minimiza su participación en las decisiones comunitarias ya que tienen derecho solamente a un voto (Trabajo de campo, 2002-2004).

⁶ Mujeres en el Desarrollo y Género en el Desarrollo.

⁷ De acuerdo a Moser (1995) el enfoque de bienestar se utilizó durante los años 50-70, aunque aún se usa. Se pretendió que las mujeres satisficieran las necesidades prácticas de género (ayuda alimentaria, malnutrición y planificación familiar), enfatizando su rol reproductivo. Las ONG y los gobiernos lo utilizan mucho. El enfoque de equidad se implementó entre 1975-1985, coincidiendo con la Década para la Mujer. A través de este, la mujer es vista como participante activa del desarrollo a través del logro de las necesidades estratégicas de género (NEG) pero en una intervención de arriba hacia abajo; identificó los factores de desigualdad con los hombres, no fue muy popular y se criticó como feminismo occidental. La perspectiva antipobreza, (enfoque MED), aparece vinculada a la redistribución con crecimiento y a la satisfacción de las necesidades básicas, se aplicó después de los setenta. Buscaba que las mujeres pobres fueran más productivas, sin indagar en las causas de su subordinación. El enfoque más popular, desde los años ochenta hasta la actualidad, es el de la eficiencia que busca un desarrollo eficiente y la participación económica de la mujer, busca suplir al Estado y crear habilidades para el “autodesarrollo”, es un enfoque popular entre los gobiernos. El empoderamiento es reciente, con este se pretende que la mujer gane poder a través de la autoconfianza. La opresión de la mujer se explica no sólo por la opresión de los hombres, sino por la opresión colonial y neocolonial. Al intentar implementar éste, se pretende satisfacer las necesidades estratégicas de género (NEG) a través de una movilización de abajo hacia arriba en torno a las necesidades prácticas de género como medio para confrontar la opresión.

accedió, en asamblea, a establecer un sitio experimental. Los trabajos comprendían la implementación de diversos tratamientos sugeridos por el equipo técnico y los ejidatarios a partir de la siembra durante cuatro años de: avena, haba, fríjol y maíz. La parcela quedó dividida en tres terrazas, una de las cuales iba a ser destinada a las mujeres que desearan involucrarse en esta experiencia. A través de asamblea ejidal se aceptó que un grupo de diez mujeres de la localidad iniciara los trabajos, en la parcela, a partir del segundo año de intervención.

Los objetivos planteados para el proyecto de rehabilitación de tepetates fueron: a) conocer las percepciones ambientales, de aceptación y operatividad de las tecnologías innovadoras propuestas para la recuperación de suelos de tepetate a través de la elaboración de un diagnóstico; b) valorar la participación de este grupo de mujeres en la rehabilitación de la terraza de tepetate c) determinar si en la apropiación de estas tecnologías existía diferenciación según género.

“Solares e Invernaderos” fue otro de los proyectos cuyos objetivos fueron: a) capacitar a un grupo de mujeres en el manejo ecológico de los solares e invernaderos con miras a mejorar su bienestar y en caso de existir excedentes, buscar la comercialización de las especies más idóneas de acuerdo con el mercado.

Trabajar a través de las necesidades prácticas expresadas por las mujeres fue positivo desde el inicio, aunque pensamos que la satisfacción de éstas sería momentánea y poco fructífera si no se acompañaba de un trabajo desde ellas mismas para posibilitar una mayor autonomía y crecimiento que les permitiera decidir lo que ellas veían conveniente, es decir, se buscó incorporar una perspectiva de género al trabajo, analizando en cada reunión los papeles y las responsabilidades tanto de hombres como mujeres y del ejercicio de toma de decisiones consensuadas por el grupo, y de manera personal. En cada reunión se consideró la posibilidad de conocer la problemática de las mujeres desde su propia visión. La combinación de actividades prácticas (elaboración de diferentes abonos orgánicos, trabajo en los solares, terraza e invernaderos) con los talleres diseñados a partir de las necesidades expresadas por las mujeres (organización, derechos humanos, elaboración de proyectos con perspectiva de género, figuras asociativas, agricultura de traspatio, cultivo del amaranto, identificación de plantas medicinales) fue positiva porque se pudo consolidar un grupo organizado durante los cuatro años de trabajo. Las enseñanzas de las diferentes experiencias en trabajos con mujeres, la aplicación de los enfoques intentó no repetir los errores mencionados. Sin embargo, aunque el proyecto de solares se inició sin contratiempos; las actividades en la terraza comunal y las correspondientes a los invernaderos si los tuvieron, entre otros, la resistencia inicial de los varones participantes para que las mujeres lo hicieran. Las mujeres participaron en múltiples actividades, algunas muy pesadas ya que la terraza asignada para ellas era la más alejada y de más difícil acceso. Estas actividades fueron poco valoradas por los miembros del equipo técnico. Aunque ellas trabajaron en las tres terrazas, y no solo en la llamada “de las mujeres”, ésta no fue evaluada científicamente porque se cometieron errores en las dosis aplicadas. Los varones tanto técnicos como miembros de la comunidad, expresaron incredulidad, falta de confianza hacia el trabajo de las mujeres. Hubo escasez de recursos económicos para facilitar el trabajo y una serie de problemas para establecer y cumplir los acuerdos de las mujeres, que además del quehacer cotidiano, negociaban con los esposos para poder trabajar y tuvieron que vencer la culpa tradicionalmente anclada cuando se participa lejos del hogar. No obstante, podemos decir que la convivencia y la experiencia en proyectos alternos propició un mayor acercamiento entre ellas y el equipo de trabajo, un sólido compromiso ante los altibajos cotidianos, la inclusión de nuevas socias y la decisión de no participar en proyectos que se negaban a incluirlas. Llegar a esta fase de conciencia les permitió plantear con mayor seguridad la toma de decisiones y el ejercicio del cuestionamiento y análisis de las actividades futuras.

Estamos conscientes, como afirma Kabeer (1998), sobre esta capacidad de volver a pensar los planteamientos, conceptos y herramientas desde una perspectiva de género para revelar los prejuicios y limitaciones y, de ser posible descartarlos, modificarlos y transformarlos en la búsqueda del desarrollo con equidad de género; por lo tanto, la meta debería ser una participación *consciente* en este tipo de proyectos. El darse cuenta de la utilización, en este proyecto, sólo como mano de obra, más allá de un resultado negativo, deviene en una conclusión positiva de cara al posicionamiento de las mujeres frente a la participación en este tipo de proyectos.

Bibliografía

- Agarwal, B (2004) El debate sobre género y medio ambiente: lecciones de la India, en V. Vázquez y M. Velásquez (comps.). *Miradas al Futuro*. México, Universidad Autónoma de México, Colegio de Postgraduados, Centro Internacional de Investigaciones para el Desarrollo.
- Almeida, E (2000) La migración masculina y espacios de participación para mujeres campesinas. *Revista de la Red de Gestión de Recursos Naturales*. Fundación Rockefeller.
- Blanco Lobo, M y Velásquez, M (2005). *De aciertos y desiertos: Equidad de género en ecosistemas de tierra seca*. UICN The World Conservation Union.
- Kabeer, N (1998) *Realidades Trastocadas*. México, Universidad Nacional Autónoma de México, Editorial Paidós. Mexicana.
- Marroni, María da Gloria (2000). *Las campesinas y el trabajo rural en México de fin de siglo*. Puebla: Benemérita Universidad de Puebla.
- Mc Mahon; M (2005). *Engendering Organic Farming in Feminist Economics*, volume eleven, number three, November, 2005. Routledge, U.S.A.
- Moser, C (1995) *Planificación de Género y Desarrollo*. Red entre Mujeres, Lima (Perú). Flora Tristán ediciones.
- Robles, H (2000). *¡...y ando yo también en el campo!* México. Procuraduría Agraria.
- Yiching J y Jiggins, J (2003). La feminización de la agricultura y su implicancia en el desarrollo de maíz en China. *LEISA, Revista de Agroecología*. Vol 18, N° 4, marzo.