





**CONTAMINACIÓN,  
DESCONTAMINACIÓN  
Y RESTAURACIÓN AMBIENTAL  
EN IBEROAMÉRICA**

**RED IBEROAMERICANA DE FÍSICA Y  
QUÍMICA AMBIENTAL (RiFyQA)**

Editores:

JOSÉ LUIS FERNÁNDEZ TURIEL y M<sup>ª</sup>. ISABEL GONZÁLEZ HERNÁNDEZ

**SiFyQA, Salamanca (2010)**

#### IMAGEN DE PORTADA.

Instalaciones de *vermicompostaje* en un basurero municipal de una ciudad de Ecuador; se observan las camas de lombrices rojas y el producto final (*vermicompost*) que se puede comparar con el producto orgánico inicial (residuos orgánicos seleccionados de basura urbana). Nótese también que, sobre el antiguo basurero sellado (al fondo), se está expandiendo la zona urbana. Autor: Juan F. GALLARDO (C.S.I.C., Salamanca, España).

#### FOTOGRAFÍAS DE CONTRAPORTADA:

Serie temporal de fotografías exponiendo un proceso restauración de suelos amazónicos contaminados tras intervenciones mineras de extracción de casiderita (Estado de Rondonia, Brasil). Se puede observar el estado inicial de los suelos (tras un primer intento de instalación vegetal fracasado). Posteriormente se procedió a realizar un encalado, generosos aportes de residuos orgánicos (serrín y estiércol bovino) y a sembrar con especies seleccionadas de leguminosas y gramíneas (*Brachiaria*, entre otras), tras lo cual comenzó a producirse un proceso paulatino de recuperación edáfica en pocos años, desarrollándose una sucesión secundaria en la que aparecen especies resistentes a la acidez y contaminación del suelo. Autores: W. José de MELO y Regina M. LONGO, *Universidade Estadual Paulista (UNESP, São Paulo, Brasil)*.

#### FOTOGRAFÍAS DE SOLAPAS:

- Instalación experimental de una depuradora de aguas en Toluca (U.A.E.M., Méjico). Se observa el producto orgánico flotando antes de su precipitación en las balsas que, posteriormente, dará origen a los lodos o fangos residuales, en general, con fuerte carga de P y metales pesados. Autor: Juan F. GALLARDO (C.S.I.C., Salamanca).
- Vista de la ciudad fronteriza de Tijuana (Méjico) con la clásica contaminación atmosférica sobre ella. Autor: Oscar Iván RÍOS LÓPEZ (U.A.B.C., Tijuana, Méjico).

#### COMENTARIOS (Juan F. GALLARDO, Presidente de la SiFyQA):

El proceso de contaminación es inherente a la actividad antrópica. En tiempos pasados la estrategia con bajas poblaciones humanas fue buscar el efecto de dilución copiada de la propia Naturaleza; los residuos orgánicos se añadían a las tierras y los líquidos al río más cercano, con lo cual el medio seguía siendo productivo, siendo la acción depuradora natural eficaz (por el escaso impacto). Esa solución de la contaminación se vuelve ineficaz cuando las cargas contaminantes son excesivas, no sólo por el efecto estético, si no por el peligro que representa para la salud humana.

La estrategia actual, más en grandes urbes o países con alta densidad de población, es separar los contaminantes y confinarlos en un lugar que se supone seguro y poco accesible. Cuando es posible se acude al reciclado de lo que es reciclable (por ejemplo, compostaje) o a la anulación de la forma o principio activo pernicioso (por ejemplo, mineralización por microorganismos, o precipitación de formas solubles), aunque esto no siempre es posible por los costos u otro problema adicional. En todo caso se necesitan grandes inversiones para anular el gran efecto contaminante (altamente impactante) de las megapoblaciones humanas, agravado más aún cuando el nivel de vida es alto o muy alto. Por ejemplo, aunque la cantidad de basura generado crece con la renta *per capita*, la fracción de ella que admite compostaje disminuye, mientras que el riesgo aparición de cantidades peligrosas de metales pesados se incrementa. Esto obliga a un sobreesfuerzo económico que, aunque se supone que demanda mano de obra suplementaria, origina graves problemas, incluso de reserva de espacios para depositar tanto residuo contaminante (y no me estoy refiriendo sólo a los residuos radiactivos; por ejemplo, en la fitoextracción en alguna parte hay que depositar los restos o productos vegetales enriquecidos con metales tóxicos, a no ser que sea madera muy lignificada).

Las fotografías expuestas en portada, contraportada y una solapa exponen facetas de descontaminación más o menos exitosa; en la otra solapa se expone una vista de un “*hongo*” clásico de polución atmosférica que ya son tan habituales en las grandes ciudades.

Juan F. GALLARDO LANCHO (Coord.)

# **CONTAMINACIÓN, DESCONTAMINACIÓN Y RESTAURACIÓN AMBIENTAL EN IBEROAMÉRICA**

**Red Iberoamericana  
de Física y Química Ambiental**

*<www.sifyqa.org.es>*

Editores de este volumen:

JOSÉ LUIS FERNÁNDEZ TURIEL y M<sup>a</sup>. ISABEL GONZÁLEZ HERNÁNDEZ

SOCIEDAD IBEROAMERICANA DE FÍSICA Y QUÍMICA AMBIENTAL  
SALAMANCA (ESPAÑA)

## COORDINADOR DE LA OBRA

Juan F. GALLARDO LANCHO (Presidente SiFyQA).

## EDITORES

José Luis FERNÁNDEZ TURIEL y M<sup>a</sup>. Isabel GONZÁLEZ HERNÁNDEZ

## REVISORES

Han actuado como revisores (por pares, a veces un trío) anónimos de los artículos recibidos los siguientes científicos: A. ABRIL, A.A. MARTINS, J.A. ALBURQUERQUE, M. BROSSARD, J. CAMPO, T. CARBALLAS, F. CERECEDA, M.E. CONTI, I. DELFIN ALCALÁ, J.D. ETCHEVERS, J.A. EGIDO, J.L. FERNANDEZ TURIEL, J.F. GALLARDO, A. GARCIA GARCIA, C. GARCÍA IZQUIERDO, M. GARCIA VALLES, D. GIMENO, L. GIUFFRE, M.I. GONZALEZ, E. HERNANDEZ, C.I. HIDALGO, R. JIMENEZ BALLESTA, J. MARCOVECCHIO, G. MORENO, J.M. MURILLO, C. OROZCO, M. OSTERRIETH, J. PAOLINI, E. PINILLA, F.J. REY, M.B. TURRIÓN, R. VILCHEZ y G. ZARAZUA.

*Esta Obra es producto de la Red RiFyQA (Red Iberoamericana de Física y Química Ambiental) y del apoyo del Ministerio de Ciencia e Innovación.*

© SiFyQA <[www.sifyqa.org.es](http://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.: 978-84-937437-1-0  
Depósito legal: S. 249-2010

GRÁFICAS CERVANTES, S.A.  
Ronda de Sancti-Spíritus, 9-11  
37001 Salamanca (España)

Impreso en España  
*Printed in Spain*

## BREVES *Curricula* DE AUTORES

### **Hernán P. ANGELINI**

Analista de Sistemas, Universidad Nacional de Luján (R. Argentina, 2003). Técnico especializado en tareas sustantivas del I.N.T.A. (Experimental Agropecuaria Balcarce, Argentina). Con investigaciones en Recursos Naturales y Gestión Ambiental (Geomática, S.I.G., Bases de datos espaciales, *WebMapping*). Ha participado en diversos proyectos de investigación sobre Base de datos geoespaciales, Relevamiento y correlación de suelos, S.I.G. ambiental, productivo y socio-económico para el ordenamiento, desarrollo de herramientas y estrategias para el ordenamiento territorial, evaluación de impactos ambientales en ecosistemas, caracterización de tecnologías de gestión y monitoreo del uso y la cobertura el suelo por sensores remotos. Ha presentado trabajos referentes al área temática congresos y jornadas nacionales e internacionales. Ha publicado artículos de divulgación. Dirección postal: Estación Experimental Agropecuaria, I.N.T.A.–Balcarce, Ruta 226, km 73,5. Balcarce 7620 (Provincia de Buenos Aires, R. Argentina). Tfono.: +54.226.6439100. Correo electrónico: <hangelini@balcarce.inta.gov.ar>.

### **Virginia C. APARICIO**

Ingeniera agrónoma, Facultad de CC. Agrarias, Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMDP, R. Argentina). Especialista en Producción Vegetal de la UNMDP (2003). Estudiante de doctorado 2007-2010. Investigadora del I.N.T.A., Estación Experimental Agropecuaria Balcarce (Argentina). Investiga sobre Física de suelos, transporte de solutos, calidad de agua para riego. Ha participado en diversos proyectos de Investigación. Posee 4 publicaciones indexadas (en los 5 últimos años). Ha presentado trabajos referentes al área temática en congresos y jornadas nacionales e internacionales y artículos de divulgación. Dirección postal: Estación Experimental Agropecuaria I.N.T.A., Balcarce, Ruta 226, km 73,5. Balcarce 7620 (Provincia de Buenos Aires, R. Argentina). Tfono.: +54.226.6439100. FAX: +54.226.6439101. Correo electrónico: <vaparicio@balcarce.inta.gov.ar>.

### **Fabiola Eugenia ARANZÁBAL PAREDES**

Médico Cirujano por la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (U.A.E.H., Méjico). Dra. en CC. Ambientales, opción Toxicología y Salud Ambiental, por la U.A.E.H. (Méjico). Dirección postal: Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad Universitaria, Ctra. Pachuca-Tulancingo, km 4.5. Pachuca 42076 (Hidalgo, Méjico). Tfono.: +52.771.7172000 (ext. 6501 y 2220); FAX: +52.771.7172133. Correo electrónico: <fabis@uaeh.edu.mx>.

### **María Josefina BARROS**

Ingeniera Agrónoma, Universidad de Buenos Aires (R. Argentina), *Master* en Evaluación de Impacto Ambiental, I.I.E. (España) y D.E.A. en Recursos Vegetales y Edáficos, Universidad de Vigo (España). Prfa. adjunta de Química Analítica (Facultad

de Agronomía, U.B.A.). Es docente-investigadora en proyectos relacionados con remediación de suelos contaminados con metales pesados, dinámica y biodisponibilidad de contaminantes en sistemas fluviales, pautas para la remediación de dichos sistemas y especiación de elementos traza en suelos y sedimentos. Ha publicado numerosos trabajos científicos en revistas internacionales, libros y discos compactos de Congresos, trabajos didácticos y capítulos de libro. Ha presentado comunicaciones en jornadas, congresos y seminarios. Es consultora del área de Agronomía para proyectos del Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo (P.N.U.D.) y Programas Nacionales del del Ministerio de Trabajo y Seguridad Social (R. Argentina). Ha tenidos puestos de gestión en la F.A.U.B.A. Dirección postal: Avda. San Martín 4453, Buenos Aires 1417 (Argentina). Tfono.: +54.11.45248085; FAX: +54.11.45248085. Dirección electrónica: <mbarros@agro.uba.ar>.

### **Francisco BEDMAR**

Dr. en CC. Agrarias, Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMDP, Argentina) y *Magister Sci.* en Producción Vegetal por la misma Universidad. Prf. Asociado de Terapéutica Vegetal (grado) e Impacto Ambiental de la Intensificación Agrícola (postgrado), Facultad de Ciencias Agrarias (UNMDP). Ha dirigido y participado en diversos proyectos relacionados con el comportamiento de herbicidas, en suelos (persistencia, adsorción, transporte y contaminación potencial del agua subterránea) y manejo de malezas y su control. Ha publicado artículos en revistas nacionales e internacionales indexadas (37), capítulos de libros (5) y un libro. Revisor de revistas internacionales. Dirección postal: Facultad de CC. Agrarias, Universidad Nacional de Mar del Plata, Ruta 226, km 73,5. Balcarce 7620 (Provincia de Buenos Aires, R. Argentina). Tfono.: +54.226.6439100. FAX: 54.226.6439101. Correo electrónico: <fbedmar@balcarce.inta.gov.ar>.

### **M<sup>a</sup>. Pilar BERNAL CALDERÓN**

Licenciada y Dra. en Química por la Universidad de Murcia (España). Especialista en Fertilidad y Contaminación de suelos, reciclado de residuos orgánicos y compostaje, desarrollando proyectos nacionales y de cooperación internacional. Ha realizado 106 publicaciones científicas, 71 artículos en revistas internacionales (*S.C.I.*) y 28 libros y capítulos de libros. Ha participado en unos 80 congresos científicos nacionales e internacionales y organizando 6 congresos. Ha sido miembro del Comité Editorial de la revista *Bioresource Technology* y Editor invitado de tres fascículos. Revisor de artículos científicos de revistas (*S.C.I.*). Miembro de la red *RAMIRAN* de la *FAO* y de la *S.E.C.S.* Actualmente es Investigador Científico del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, *C.E.B.A.S.* de Murcia. Dirección postal: *CEBAS-C.S.I.C.*, Campus Universitario de Espinardo, Apartado 164, Murcia 30100 (España). Tfono.: +34.968396200; FAX: +34.968396213. Correo electrónico: <pbernal@cebas.csic.es>.

### **Francisca Mónica CALERO DE HOCES**

Dra. en CC. Químicas, Universidad de Granada (España, 1994). Prfa. Titular de Universidad, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias,



Universidad de Granada (España). Imparte asignaturas de las Licenciaturas de CC. Químicas, CC. Ambientales, Ciencia y Tecnología de los Alimentos y principalmente en la Titulación de Ingeniero Químico. Ha participado en varios programas de doctorado y dirigido cursos de formación. Fue miembro del Grupo de Investigación *Concentración de Sólidos y Biorrecuperación* de la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (RNM-152) desde el año 1989 y desde 2009 es Directora de dicho Grupo. Las líneas principales de investigación son tratamiento de sólidos, propiedades superficiales, biosorción, tratamiento de efluentes industriales. Ha dirigido y/o participado en 14 proyectos y contratos de I+D. Es autora de 46 publicaciones en revistas nacionales e internacionales, 5 libros (relacionados con la docencia impartida) y 4 Capítulos de libros. Ha realizado 46 comunicaciones a Congresos nacionales e internacionales. Ha dirigido dos tesis doctorales Dirección postal: Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada (España): Tfono.: +34.958243311; FAX: 34.958248992. Correo electrónico: <mcalero@ugr.es>.

### **Julio CAMPO ALVES**

Investigador Titular del Instituto de Ecología, Universidad Nacional Autónoma de México. Graduado en CC. Biológicas y *Magister* en Ciencias por la Universidad de la República (Montevideo, Uruguay). Dr. en Ecología por la Universidad Nacional Autónoma de México, Especialidad Biogeoquímica. Líneas de investigación: Ecología del Cambio Global y Ecología de la Restauración. Ha publicado numerosos artículos y editado libros que versan, principalmente, sobre ecosistemas forestales subtropicales y tropicales, en especial en relación con los nutrientes N y P. Dirección postal: Instituto de Ecología, A. P. 70275, U.N.A.M., México D. F. 04510 (Méjico). Telf: 52.55.56229027; FAX: 52.55.56161976. Correo electrónico: <jcampo@ecologia.unam.mx>.

### **Tarsy CARBALLAS FERNÁNDEZ**

Prof. de Investigación (Dra. “*Ad Honorem*”; CSIC-I.I.A.G., España), Académica Numeraria (Academia de Farmacia de Galicia) y Presidenta do *Consello Asesor de I+D+i* de Galicia; ex-Directora del I.I.A.G./CSIC y ex-Vicepresidente Comisión II de la *I.U.S.S.* Medalla *Castelao* de la *Xunta de Galicia*. Licenciada en Químicas y Dra. en Farmacia (U.S.C., España). *D.E.A.* en *Pédologie (Université de Nancy, Francia)*. Fue *Chargé de Recherche (CNRS, Centre de Pédologie Biologique, Nancy, Francia)*. Prfa. de la U.S.C. (España) e invitada en Centros/Universidades europeas e iberoamericanas. Especialista en Materia orgánica del suelo. Creó y dirigió el Grupo de Bioquímica del Suelo (1980-2004). Coordinadora de varios proyectos europeos (*INCO*) y Directora o participante en 40 proyectos españoles sobre: Química, Bioquímica y Cartografía de Suelos; Reciclado de residuos orgánicos; Prevención y extinción de incendios forestales (Modelos de predicción de zonas de riesgo y de gestión de recursos y suelos quemados) y Recuperación de suelos quemados (impacto, protección, restauración); y Secuestro de C en suelos. Más de 250 publicaciones (artículos, libros, etc.). Recibió numerosos premios. Fue miembro de numerosas Comisiones nacionales e internacionales. Dirección postal: I.I.A.G.-CSIC, Apartado 122, Santiago de Compostela 15780 (España). Tfono.: +34.981590958; FAX: +34.981592504. Correo electrónico: <tcf@iiag.csic.es>.

### **María C. CASTAÑÓN BAUTISTA**

Dra. en Ciencias, Universidad Autónoma de Baja California (UABC; Méjico). Prfa. área de Química, Centro de Ingeniería y Tecnología de la UABC. Ha participado en diversos proyectos de investigación y dictado conferencias referentes a calidad del aire del área (material particulado menor a 2.5 micrómetros) y en eventos académicos (Sociedad Iberomerica de Física y Química Ambiental y Sociedad de Física de México). Responsable de Programa *GLOBE* de primera unidad ubicada en el Estado de Baja California (Méjico). Dirección postal: Blvd. Universitario # 1000, Unidad Valle de las Palmas, Tijuana (Baja California, Méjico). Tfono.: +52.664.9061533; FAX: +52.664.9061534. Correo electrónico: <*cristinacastanon@uabc.mx*> y <*cristinacastanon@prodigy.net.mx*>.

### **José Alvaro CHÁVEZ CARVAYAR**

Dr. en Química (*Ph. D.*), Universidad de Aberdeen (Escocia, Reino Unido). *Mr.* en C. Física y Lic. en Física, Universidad Nacional Autónoma de México (U.N.A.M., México). Investigador Titular definitivo (tiempo completo), Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos, Instituto de Investigaciones en Materiales, U.N.A.M. Presidente de la Sociedad Mexicana de Cristalografía e integrante de la Academia Mexicana de Ciencias, entre otras asociaciones científicas. Realiza proyectos sobre Nuevos materiales cerámicos nanoestructurados aplicables a celdas de combustible de óxidos sólidos, así como a sensores y transformadores piezoeléctricos. Posee 34 publicaciones sobre Ciencia de Materiales y Cristalografía. Ha impartido 35 conferencias en foros nacionales e internacionales y presetado comunicaciones en 38 congresos internacionales. Ha dirigido diez tesis de postgrado y es tutor de 10 estudiantes. Revisor en revistas internacionales y nacionales. Dirección postal: Instituto de Investigaciones en Materiales, U.N.A.M., Circuito exterior s/n. Ciudad Universitaria, México D.F. 04510 (Méjico). Tfono.: + 52.55.56224638; FAX: +52.55.56161371. Correo electrónico: <*josech@servidor.unam.mx*>.

### **Rafael CLEMENTE CARRILLO**

Licenciado en CC. Químicas (U. de Murcia, 1998). Dr. en Química (Univ. de Murcia, 2004). Pertenece al grupo 'Fitorremediación de suelos contaminados', Dpto. de Conservación de Suelos y Agua y Manejo de Residuos Orgánicos, CEBAS-C.S.I.C. (Murcia, España). Fue Titulado Superior de Investigación contratado (CEBAS-C.S.I.C. 2004-2005). Estancia post-doctoral en la Univ. *John Moores* de Liverpool (Fundación Séneca y M.E.C., 2006-2008). Contratado J.A.E.-Doc (C.S.I.C., 2008- 2009) y "Ramón y Cajal" (2009), CEBAS-C.S.I.C.. Co-director de dos tesis doctorales. Autor de 19 artículos (J.C.R.) y de 9 capítulos de libro o libros. Revisor en 17 revistas (J.C.R.). 12 proyectos de investigación (uno como investigador principal). Miembro del Comité Científico de un congreso internacional. Dirección postal: CEBAS-C.S.I.C., Campus Universitario de Espinardo, Apartado 164, Murcia 30100 (España). Tfono.: +34.968396200; FAX: +34.968396213. Correo electrónico: <*rclemente@cebas.csic.es*>.

## **José L. COSTA**

*Master Sci. y Ph. Dr. por North Dakota State University (USA)*. Investigador del I.N.T.A. (Estación Experimental Agropecuaria Balcarce, R. Argentina). Coordinador del Área de Investigación en Agronomía. Prof. Libre de las asignaturas Riego (grado), Física de suelos (postgrado) e Impacto ambiental de la intensificación agrícola (postgrado), Facultad de Ciencias Agrarias (Universidad Nacional de Mar del Plata, Argentina). Ha investigado en Física de Suelos, Transporte de solutos y Agricultura de Precisión. Director y participante de diversos proyectos de Investigación relacionados con el transporte de solutos e impacto ambiental de plaguicidas. Ha publicado artículos en revistas nacionales e internacionales indexadas (25), así como capítulos de libros (2). Revisor de revistas internacionales. Dirección postal: Estación Experimental Agropecuaria I.N.T.A.–Balcarce. Ruta 226, km 73,5. Balcarce 7620 (Provincia de Buenos Aires, R. Argentina). Tfono.: +54.226.6439100. FAX: +54.226.6439101. Correo electrónico: <jcosta@balcarce.inta.gov.ar>.

## **Carolina Petrisin COSTA DE JESUS**

Graduada em Engenharia Ambiental e Mestranda em Engenharia Civil e Ambiental na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Campus Experimental de Sorocaba (Brasil). Participou do “*Plano de Encerramento e Recuperação do Aterro em Valas no Município de Salto de Pirapora/SP*”. Integrante do Núcleo de Automação e Tecnologias Limpas (NATEL) da UNESP (Brasil). Endereço postal: Departamento de Engenharia Ambiental. Campus de Sorocaba, UNESP, Avenida Três de Março, 511. Altos da Boa Vista, Sorocaba 18087-180 (S. P., Brasil). Correo eletrônico: <carolpcj@terra.com.br>.

## **Carlos De la FUENTE SÁEZ**

Licenciado en CC. Ambientales, Universidad de Salamanca (España) y Dr. mención europea (Universidad de Murcia, España). Ha desarrollado sus trabajos sobre utilización de enmiendas orgánicas en recuperación de suelos contaminados por metales pesados y valorización agronómica de subproductos agrícolas y ganaderos (C.E.B.A.S., C.S.I.C.). Ha realizado estancias breves en el CEMAGREF (Rennes, Francia) y el I.A.T.A.-C.S.I.C. (Valencia, España). Ha publicado dos artículos, un libro y un capítulo de libro. Ha dirigido un proyecto de investigación sobre mejora de suelos agrícolas enriquecidos con As. Actualmente contratado postdoctoral del C.E.B.A.S.-C.S.I.C. (Murcia, España). Dirección postal: CEBAS-C.S.I.C., Campus Universitario de Espinardo, Murcia 30100 (España). Tfono.: +34.968396260; FAX: +34.968396213. Correo electrónico: <cfsaez@cebas.csic.es>.

## **Gerardo César DÍAZ TRUJILLO**

Prf. de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería (1983-), área de Química Analítica e Investigación en Desarrollo de Materiales, enfocado a residuos industriales de composición inorgánica. Dr. por la Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid (España). Miembro de Sistema Nacional de Investigadores

Nivel 1, contando con Perfil PROMEP (Méjico). *Lider* del Cuerpo Académico de Química Aplicada. Su línea de investigación versa sobre la aplicación técnicas de caracterización en material particulado suspendido en la atmósfera, colaborando con el SEMARNAT, I.N.E., Dirección de Ecología del gobiernos de Baja California y del Distrito Federal de México; y, a nivel internacional, con *California Air Resours Board (USA)*. Ha dictado conferencias y presentado trabajos en Congresos nacionales e internacionales (90 comunicaciones). Ha publicado unos 35 artículos en revistas internacionales y capítulos de libros editados por la CYTED y por la Sociedad Iberoamericana de Física y Química Ambiental. Dirección postal: Facultad CC. Químicas e Ingeniería, U.A.B.C., Calzada Universidad # 44418. Parque Industrial Internacional, Mesa de Otay, Tijuana (Baja California, Méjico). Tfono.: +52.664.9797500; FAX: +52.664.6822790. Correo electrónico: <gerardodiaz@uabc.mx>.

### **José Antonio EGIDO RODRÍGUEZ**

Dr. en CC. Químicas por la Universidad de Salamanca (España) y, desde 1982, Prf. Titular de Edafología y Química Agrícola en dicha Universidad. Ha impartido cursos sobre Edafología y Química Agrícola en diversas Facultades y programas de Doctorado, *Masters* en CC. Ambientales, así como conferencias. Ha publicado más de 40 artículos en revistas de reconocido prestigio y algunos capítulos de libros sobre génesis de suelos, ciclos biogeoquímicos, contaminación de suelos. Ha dirigido Tesis doctorales y trabajos de Licenciatura. Ha asistido a numerosas Reuniones nacionales de suelos y presentado comunicaciones en Congresos nacionales e internacionales, participando en algunos de ellos en el comité organizador. Ha participado en numerosos Proyectos de Investigación de la C.I.C.Y.T., de la Junta de Castilla y León, y de la U. E. Es Secretario del Departamento de B. Animal, Parasitología, Ecología, Edafología y Química Agrícola (Universidad de Salamanca) desde su constitución, así como Secretario de la Sociedad Iberoamericana de Física y Química Ambiental (SiFyQA). Dirección postal: Facultad de CC. Agrarias y Ambientales. Avda. Filiberto Villalobos 119, Salamanca 37007 (España). Tfono.: +34.923294527; FAX: +34.923294774. E-mail: <jaero@usal.es>.

### **José Luis FERNÁNDEZ TURIEL**

Dr. en CC. Geológicas, Universidad de Barcelona (España) y *M.B.A.* en la *Universitat Pompeu Fabra* (España). Especialista en Geoquímica de elementos trazas y sus flujos medioambientales. Ha dirigido y participado en proyectos de investigación europeos, americanos y españoles sobre Geología Ambiental, Gestión de la calidad del agua, Gestión de suelos contaminados y Manejo responsable de recursos geológicos. Ha publicado más de 180 artículos y capítulos de libros. Investigador Científico del C.S.I.C., Vicedirector del Instituto de Ciencias de la Tierra *Jaume Almera* (I.C.T.J.A.) del C.S.I.C. y Responsable Científico del Laboratorio de Geoquímica Elemental e Isotópica del mismo. Dirección postal: Instituto de Ciencias de la Tierra J. Almera, C.S.I.C. C/ Solé i Sabaris, s/n. Barcelona 08028 (España). Tfono.: +34.934095410. Correo electrónico: <jlfernandez@ictja.csic.es>.

### **Juan Fernando GALLARDO LANCHO**

Dr. en Ciencias, Universidad de Salamanca (España) y *D.E.A.* en Pedología, Universidad Nancy I (Francia). Especialista en sustancias húmicas (*W.R.D.*, *Geological Survey, U.S.A.*). Presidente de la Sociedad Iberoamericana de Física y Química Ambiental. Ha desarrollado proyectos europeos y españoles sobre Biogeoquímica ambiental, Ecología forestal y Rehabilitación de suelos, algunos desarrollados en Iberoamérica. Ha publicado más de 230 artículos y varios libros. Prof. de Investigación del C.S.I.C. y Prf. de Universidad. Profesor Visitante o de Postgrado de varias Universidades iberoamericanas. Ex-Director del C.E.B.A.-I.R.N.A./CSIC de Salamanca. Revisor de revistas internacionales. Ha recibido varios Premios. Dirección postal: C. S. I. C., I.R.N.A., Aptado. 257, Salamanca 37071 (España). Tfono.: +34.923272206; FAX: +34.923219609. Correo electrónico: <jgallard@usal.es>.

### **Valeria R. GIANELLI**

Ingeniera agrónoma, Facultad de CC. Agrarias, Universidad Nacional de Mar del Plata (2006, UNMDP, Argentina). Estudiante de postgrado *Magister Sci.* en Producción Vegetal (Facultad de Ciencias Agrarias, UNMDP 2010-1012). Investigadora del I.N.T.A. (Estación Experimental Agropecuaria Balcarce, Argentina) Sobre manejo y calidad de suelos y agua. Participante de diversos Proyectos de investigación sobre contaminación del agua subterránea con plaguicidas, Impacto ambiental y persistencia de herbicidas en suelos. Desarrolla actividades sobre análisis de residuos de plaguicidas en muestras de agua y suelo. Ha presentado trabajos referentes al área temática en congresos nacionales e internacionales y artículos de divulgación. Dirección postal: Estación Experimental Agropecuaria, I.N.T.A.-Balcarce, Ruta 226, km 73,5. Balcarce 7620 (Provincia de Buenos Aires, R. Argentina). Tfono.: +54.226.6439100. Correo electrónico: <vgianelli@balcarce.inta.gov.ar>.

### **Luis Alberto GÓMEZ**

Geólogo, Universidad Nacional de Córdoba (R. Argentina) y Especialista en fotointerpretación, reconocimiento, clasificación de suelos y Evaluación de tierras. Ex-Investigador del Instituto de Suelos, Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (I.N.T.A.). Actualmente Consejero del Consejo Superior Profesional de Geología. argentino. Ha desarrollados proyectos de cartografía de suelos en escalas de reconocimiento, semidetalle y detalle en varias provincias argentinas en proyectos de la *F.A.O.*, el I.N.T.A. y otras entidades. Ha publicado 64 mapas de suelos y varios artículos en Congresos nacionales e internacionales de la Ciencia del Suelo. Prf. invitado en Universidades argentinas. Ha recibido dos Premios nacionales otorgados por el Ministerio de Cultura y Educación, Secretaría de Cultura (Buenos Aires) Dirección Postal: C/ Teodoro García 2486 3-B, Buenos Aires C1426DMR (R. Argentina). Tfono.: +54.11.47753750; FAX: +54.11.44811688. Correo electrónico: <gogomez@ymail.com> y <lgomez@cnia.inta.gov.ar>.

### **Alberto José GORDILLO MARTÍNEZ**

Ingeniero Químico por la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del Instituto Politécnico Nacional (I.P.N., Méjico). Especialista en “*Sistemas de Planeación*”, por el Instituto de C. Exactas de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (U.A.E.H., Méjico). Maestría en Educación por la U.A.E.H. Dr. en CC. Químicas (área de Urbanismo y Medio Ambiente) por la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Madrid (España). Dirección postal: Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad Universitaria, Ctra. Pachuca-Tulancingo, km 4.5. Pachuca 42076 (Hidalgo, Méjico). Tfono.: +52.771.7172000 (ext 6051 y 6052); FAX: +52.771.7172133. Correo electrónico: <gordillo@uaeh.edu.mx>.

### **Danilo LÓPEZ HERNÁNDEZ**

Dr. en CC. del Suelo, Universidad de Londres (Gran Bretaña) y Licenciado en Biología, Universidad Central (Venezuela). Postdoctorado *Ecole Normale Supérieure*, París (Francia). Ex-Presidente de la Sociedad Venezolana de Ecología y del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONICIT, Venezuela). Ha desarrollado proyectos nacionales e internacionales sobre Química de Suelos, Biogeoquímica ambiental, Ecología de Sabanas. Tiene más de 160 publicaciones (artículos, capítulos de libros y libros). Profesor Visitante o de Postgrado de varias Universidades y Centros de Investigaciones Americanas y Europeas. Revisor de revistas internacionales. Ha recibido varios Premios y Ordenes Científicas y Académicas. Dirección postal: Apdo 80249 Caracas 1080 (Venezuela). Tfono.: 58.212.6051305; FAX: 58.212.6051204. Correo electrónico: <danilo.lopez@ciens.ucv.ve>.

### **Luiz Augusto MANFRÉ**

Graduado em Engenharia Ambiental e Mestrando em Engenharia Civil e Ambiental na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP, Brasil), Campus Experimental de Sorocaba. Desenvolveu projetos de Educação Ambiental junto à Rede de Educação Ambiental da UNESP (REAUSO) e projetos de recuperação de áreas degradadas e compostagem junto à Organização Ambientalista Amainan Brasil. Apresentou mais de 10 trabalhos em eventos de âmbito nacional e regional. Participou da publicação do “*Atlas Socioambiental- um retrato da bacia hidrográfica dos rios Sorocaba e Médio Tietê*”. Integrante do Núcleo de Automação e Tecnologias Limpas (NATEL) da UNESP. Endereço postal: Departamento de Engenharia Ambiental. Campus de Sorocaba, UNESP, Avenida Três de Março, 511. Altos da Boa Vista, Sorocaba 18087-180 (S. P., Brasil). FAX: +55.15.32282842. Correo eletrônico: <luizmanfre@yahoo.com.br>.

### **Lidia Ana OTERO**

Dra. en Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires (Argentina), Facultad de Ingeniería (2007). Ingeniera Electrónica (1998) por la Universidad del Ejército Escuela Superior Técnica “*Gral. Manuel N. Savio*”. Prfa. de Física (1993) y Prfa. de Matemática y Astronomía (1995) por el Instituto Nacional Superior del

Profesorado “*Joaquín V. González*”. Investigadora del CONICET y del régimen científico de CITEFA. Realiza tareas de investigación en el CEILAP (CITEFA-CONICET, Centro de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones), siendo su tema de estudio el sentido activo y pasivo de aerosoles y vapor de agua. Imparte tareas docentes desde 1994, habiendo trabajado en varias universidades nacionales. Ha recibido las siguientes distinciones: “*Diploma Reconocimiento al Mérito*” (al mejor promedio de egreso del año 1998). Premio a “Mejores Egresados de Carreras de Ingeniería de Universidades Argentinas” otorgado por la Academia Nacional de Ingeniería. “*Diploma Reconocimiento al Mérito*” por los logros alcanzados en la Tesis de doctorado presentada en la Universidad de Buenos Aires, y “*COPITEC 2007*”, otorgado por el Consejo Profesional de Ingeniería de Telecomunicaciones, Electrónica y Computación por finalización de Tesis doctoral en la Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería; mención de honor de “*Summa cum laude*”. Dirección postal: CEILAP (CITEFA-CONICET), Juan Bautista de La Salle 4397, Villa Martelli B1603ALO (Provincia de Buenos Aires, Argentina). Tfono.: +54.11.47098100 (internos 1410 y 1217); FAX: +54.11.47098100 (interno 1322). Correo electrónico: <lotero@citefa.gov.ar>.

### **Zdenka PREMUSIC**

Ingeniera Agrónoma, Universidad de Buenos Aires (R. Argentina). Dra. en Química, Universidad Autónoma de Madrid; D. E. A. en Química (Agrícola Alimentaria y Ambiental), Universidad Autónoma de Madrid; *Master en Fertilizantes y Medio Ambiente*, Universidad Autónoma de Madrid (España). Miembro de la Sociedad Internacional de Horticultura (*I.S.H.S.*). Ha publicado numerosos artículos en revistas y capítulos en libros nacionales e internacionales. Investigadora y Prf. de la Universidad de Buenos Aires. Ha recibido premios, (Federación Latinoamericana de Educadores Ambientales) y distinciones. Ha participado en proyectos de investigación sobre Agroalimentos y Fertilización en colaboración con la Universidad Autónoma de Madrid (España). Participa en proyectos de Investigación de U.B.A. y del Instituto de Tecnología Agropecuaria (I.N.T.A.) sobre contaminación, remediación, fitoremediación y desinfecciones químicas. Coordinadora de Sedes Regionales de la F.A.U.B.A. en Bolsón, Prov. de Río Negro y Belén de Escobar (Provincia de Buenos Aires, Argentina). Dirección postal: Facultad de Agronomía, Av. San Martín 4453, Buenos Aires 1417 (R. Argentina). FAX.: 54.11.45248085. Correo electrónico: <premusic@agro.uba.ar>.

### **Francisco PRIETO GARCÍA**

Licenciado en Química por la Universidad Central de Las Villas (Cuba) y Dr. en Química, Especialidad Química Analítica Ambiental, por la Universidad de Valladolid (España). Investigador Nacional I (Méjico) e Investigador Titular por la Academia de Ciencias (Cuba). Colaborador Honorífico por la Universidad de Valladolid (España). Dirección postal: Instituto de CC. Básicas e Ingeniería, Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad Universitaria, Ctra. Pachuca-Tulancingo, km 4.5. Pachuca 42076 (Hidalgo, Méjico). Tfono.: +52.771.7172000 (ext. 6501 y 2220); FAX: +52.771.7172133. Correo electrónico: <prietog@uaeh.edu.mx>.

### **Eduardo Jaime QUEL**

Licenciado en Física, Universidad Nacional de La Plata (1962). *Dr. en Sciences Physiques, Université de Louvain* (Bélgica) y Universidad Nacional de La Plata (1970, Argentina). Director del CEILAP (CITEFA-CONICET). Prf. titular ordinario de la Escuela de Posgrado de la Universidad Nacional de San Martín (Argentina). Prf. titular de Optoelectrónica en la Facultad Regional Buenos Aires de la Universidad Tecnológica Nacional (F.R.B.A., U.T.N.) y de Física III en el Instituto Tecnológico de Buenos Aires (I.T.B.A., Argentina). Ha presentado trabajos en congresos nacionales e internacionales y publicado en revistas nacionales e internacionales. Miembro de la Comisión del Doctorado en Ingeniería de la F.R.B.A., U.T.N. y del I.T.B.A. Director del Proyecto “*Fortalecimiento de Estudios de la Capa de Ozono en Sudamérica*” financiado por la *J.I.C.A. (Japan International Cooperation Agency, 2004-2007)* y su continuación *UV03PATAGONIA (2007-2011)*. Ha ocupado numerosos cargos en comisiones asesoras y de evaluación. Dirección postal: Juan B. de la Salle 4397, Villa Martelli B1603ALO (Buenos Aires, Argentina). Tfono.: 54.11.47098100 (internos 1410 y 1217). Correo electrónico: <eque1@citefa.gov.ar> y <eque1@arnet.com.ar>.

### **Alicia Elena RENDINA**

Licenciada en CC. Químicas de la Facultad CC. Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. (R. Argentina) *Master en Evaluación Ambiental*, Instituto de Investigaciones Ecológicas (Málaga, España) y la Universidad de Yucatán (México). *Magister* por la UBA en CC. del Suelo. Prfa. Asociada de la Cátedra de Química Analítica, Facultad de Agronomía, U.B.A. Directora de tesis de grado y postgrado. Ha publicado trabajos científicos y capítulos de libros como coautora. Dirige proyectos de investigación sobre Geoquímica ambiental, Fitorremediación y Estabilización química de metales en suelos y sedimentos. Dirección Postal: Facultad de Agronomía, Pabellón Arata, Avda. San Martín 4452, Buenos Aires 1417 (R. Argentina). FAX: +54.11.45248085. Correo electrónico: <arendina@agro.uba.ar>.

### **Pablo Roberto RISTORI**

Dr. en Ciencias, mención Medio-Ambiente (2007), por el *Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne (EPFL, Suiza), Faculté d'Environnement Naturel, Architectural et Construit. Master en Ingeniería Biomédica (2002)*, Universidad R. Favaloro. Ingeniero en Electrónica (1996) por el Instituto Tecnológico de Buenos Aires (Argentina). Investigador del régimen científico de CITEFA. Sus tareas de investigación se realizan actualmente en el CEILAP (CITEFA-CONICET; Centro de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones), centradas en el diseño y construcción de instrumentos de sensado activo de aerosoles y vapor de agua mediante técnicas *Lidar*, medición y análisis de resultados y estudio de la relación de estos parámetros con el medio-ambiente. Actualmente trabaja en el desarrollo de sistemas *Lidar* para ser utilizados en los proyectos internacionales *Pierre Auger* y *C.T.A.* para caracterizar la transmisión atmosférica en la región de estudio. Imparte actividades docentes desde 1997, habiendo trabajado en la Universidad Tecnológica Nacional (U.T.N.), en la Universidad Nacional de San Martín de Buenos Aires (Argentina), en el *Swiss Federal Institute of Technology*



(Lausanne, Suiza) y, en la actualidad, en la Universidad Católica Argentina y en la Universidad del Ejército Escuela Superior Técnica “*Gral. Manuel N. Savio*”. Formó parte de numerosas campañas de medición de polución del aire en Europa y Centroamérica, entre las que se pueden destacar *ESCOMPTE 2001* (Marsella, Francia). *MCMA 2003*: campaña organizada por el *M.I.T.*, al Sudeste del área metropolitana de la Ciudad de México (MCMA), e *INTERREG III 2003* (Estrasburgo, Francia). Dirección postal: CEILAP (CITEFA-CONICET), Juan Bautista de La Salle 4397, Villa Martelli B1603ALO (Provincia de Buenos Aires, Argentina). Tfono.: +54.11.47098100 (internos 1410 y 1217); FAX: +54.11.47098100 (interno 1322). Correo electrónico: <*pristori@citefa.gov.ar*>.

### **Nair RODRIGUES de SOUZA**

Dra. en CC. de Materiales, *Universidad Estadual Paulista* (UNESP, Brasil), *Magíster* en Ciencias del Materiales en Ciencias de Materiales (UNESP, Brasil). Licenciada en Matemáticas y Especialista en Educación de las Matemáticas (UNESP, Brasil). Prfa. sustituta de la UNESP, Departamento de Matemáticas, Ilha Solteira (Brasil). Prfa. Educación Secundaria en el Colegio *Arno Hausser* de Ilha Solteira (Brasil). Ha desarrollado un Proyecto de recuperación de suelos contaminados con Pb. Ha publicado 18 artículos en revistas y comunicaciones a Congresos. Ha recibido el Premio de Iniciación Científica en su graduación sobre lodos de estación de tratamiento de aguas de la industria cerámica. Dirección postal: Caixa Postal 31, UNESP, Departamento de Matemática. Ilha Solteira 15385.000 (São Paulo, Brasil). Tfono.: +55.18.37431282 y +55.18.81115257; FAX: +55.18.37431155. Correo electrónico: <*nair@mat.feis.unesp.br*>.

### **Iván Leandro RODRÍGUEZ RICO**

Graduado de Ingeniería Química y Dr. en CC. Técnicas en la Universidad Central de Las Villas (Cuba). Prf. Titular e Investigador Titular en la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad Central de Las Villas (Cuba). Fue Vicedecano de Investigaciones y Postgrados de la Facultad de Química y Farmacia (1989-1992) y Director de Centro de Investigación en Análisis de Procesos (1996-2000). Ha dirigido más de 75 trabajos de Proyectos de Cursos y Diplomas de Ingeniería Química, así como más de 50 Trabajos de Producción-Investigación de estudiantes de Ingeniería Química vinculados a las industrias. Tutor de 14 Tesis. Ha impartido diversos cursos de Post-Grado en la U.C.L.V. (Cuba) y el Instituto Tecnológico de Toluca (México) y es Coordinador del Programa Doctoral en Saneamiento Ambiental y Seguridad Tecnológica de la U.C.L.V. (2007-). Ha dirigido 6 proyectos de investigación, coordinado 3 y ha participado en otros 2 (Cuba, México, España y Bélgica). Es autor de 26 artículos en revistas nacionales e internacionales, 1 libro y 7 capítulos de libro. Ha presentado 45 comunicaciones a Congresos nacionales e internacionales. Datos de contacto: Tfono.: +53.42.281164; FAX: +53.42.281608. Correo electrónico: <*ivanl@uclv.edu.cu*>.

### **Alexandre Marco da SILVA**

Graudado em Ecologia, Universidade Estadual Paulista “*Júlio de Mesquita Filho*” (UNESP, São Paulo, Brasil), *Mr. Sc.* e *Dr.* em Ciências da Engenharia Ambiental e Pós-doutorado pelo Centro de Energia Nuclear na Agricultura (Universidade

São Paulo) com bolsa Fapesp; e pelo *National Soil Erosion Research Laboratory (Purdue University, USA)* com bolsa Capes. Líder do Grupo de Pesquisa de Automação e Tecnologias Limpas (NATEL), Campus Experimental de Sorocaba, UNESP (Brasil). Prf. do curso de graduação em Engenharia Ambiental e de pós-graduação em Engenharia Civil e Ambiental (UNESP). Tem interesse na área de Manejo e Conservação do Solo e da Água, Ecologia Aplicada, Sistemas de Informação Geográfica aplicado à análise ambiental e Recuperação de Áreas Degradadas. Endereço postal: Departamento de Engenharia Ambiental. Campus de Sorocaba, UNESP, Avenida Três de Março, 511. Altos da Boa Vista, Sorocaba 18087-180 (S. P., Brasil). FAX: +55.15.32282842. Correio eletrônico: <amsilva@sorocaba.unesp.br>.

### **Rodrigo Custódio URBAN**

Graduado em Engenharia Ambiental e Mestrando em Engenharia Civil e Ambiental na Universidade Estadual Paulista “*Júlio de Mesquita Filho*” (UNESP), Campus Experimental de Sorocaba (Brasil). Desenvolve projetos sobre Avaliação de Recursos Naturais em caráter regional. Integrante do Núcleo de Automação e Tecnologias Limpas (NATEL) da UNESP. Endereço postal: Departamento de Engenharia Ambiental. Campus de Sorocaba, UNESP, Avenida Três de Março, 511. Altos da Boa Vista, Sorocaba 18087-180 (S. P., Brasil). Correio eletrônico: <rodrigourban@grad.sorocaba.unesp.br>.

### **Fela VISO GUROVICH**

Química, Farmacéutica y Bióloga por la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM, Méjico). Dra. en Ciencias, especialidad Bioquímica por la UNAM (Méjico). Postdoctorado en Bioquímica Médica en la UNAM (Méjico). Responsable de las relaciones del Área Académica de Farmacia con Colegios, Asociaciones Farmacéuticas, Nacionales e Internaciones y Miembro del Comité de Diseño del Postgrado del Instituto de CC. de la Salud, Universidad Autónoma del Estado de Méjico (U.A.E.M., Méjico). Instituto de CC. de la Salud, Área Académica de Farmacia y Nutrición. Ctera. Pachuca-Tilcuautla s/n; Municipio San Agustín Tlaxiaca (Hidalgo, Méjico). Tfono.: +52.771.7172000 (ext. 5106 y 5113); FAX: +52.771.7172000 (ext. 5111). Correo electrónico: <visogurov@uaeh.edu.mx>.

### **Armida ZÚÑIGA ESTRADA**

Química, Farmacéutica y Bióloga, Especialidad Microbiología, por la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM, Méjico). Maestría en Ciencias, Especialidad en Microbiología, por el Instituto Politécnico Nacional (I.P.N., Méjico). Dra. en Ciencias, Especialidad en Microbiología, por el I.P.N. (Méjico). Dirección postal: Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad Universitaria, Ctra. Pachuca-Tulancingo, km 4.5. Pachuca 42076 (Hidalgo, Méjico). Tfono.: +52.771.7172000 (ext. 6501 y 2220); FAX: +52.771.7172133. Correo electrónico: <zuniga@uaeh.edu.mx>.

## ÍNDICE

<i>Presentación</i> .....	21
<i>Prólogo</i> .....	23
<i>Fitorremediación con especies formadoras de céspedes</i> . M. J. Barros, Z. Premuzic, A. E. Rendina y A. R. Fabrizio de Iorio.....	27
<i>Respuesta de un suelo contaminado con metales pesados a la adición de alperujo y estiércol de vaca como enmiendas orgánicas</i> . M <sup>a</sup> . P. Bernal, C. de la Fuente y R. Clemente.....	45
<i>Descontaminación de medios acuosos que contienen plomo mediante el uso de residuos agrícolas</i> . M. Calero de Hoces, M <sup>a</sup> . Á. Martín Lara, G. Blázquez García, I. L. Rodríguez Rico e I. C. Alomá Vicente.....	67
<i>La restauración ecológica en un clima cambiante: ¿Es imprescindible un cambio de modelo?</i> J. Campo Alves.....	81
<i>Aplicación de Microscopia de Fuerza Atómica en la caracterización morfológica de material particulado</i> . M <sup>a</sup> . C. Castañón Bautista, J. Chávez Carvayar y G. C. Díaz Trujillo .....	99
<i>Impacto de una explotación minera de uranio en la distribución de metales pesados en suelos y aguas</i> . J. A. Egidio Rodríguez, M. I. González Hernández y V. González Lerma .....	117
<i>Riesgo de contaminación del agua subterránea con plaguicidas en la cuenca del arroyo Pantanoso (R. Argentina)</i> . V. Gianelli, F. Bedmar, H. Angelini, V. Aparicio y J. L. Costa.....	135
<i>Análisis de vulnerabilidad a la contaminación agroquímica de los suelos de una zona agrícola pampeana (R. Argentina)</i> . L. A. Gómez y G. A. Cruzate .....	153
<i>Impacto y resiliencia en indicadores de calidad de suelos en sabanas y morichales de los Llanos Orientales venezolanos contaminados por un derrame petrolero</i> . D. López-Hernández .....	165
<i>Contaminación en Buenos Aires (R. Argentina) por transporte de aerosoles procedentes de quema de biomasa (Agosto 2002)</i> . L. A. Otero, P. R. Ristori y E. J. Quel .....	183

<i>Bioacumulación de metales pesados en la población escolar de Mixquihuala (Valle del Mexquital, Méjico). F. Prieto García, F. E. Aranzabal Paredes, A. Zúñiga Estrada, F. Viso Gurovich y A. J. Gordillo Martínez .....</i>	203
<i>Cultivo de cana-de-açúcar e a contaminação de águas e solo pelo herbicida atrazina no Estado de São Paulo (Brasil). A. M. da Silva, C. Petrisin Costa de Jesus, L. A. Manfré y R. Custódio Urban .....</i>	215
<i>Evaluación de formación de piromorfita en suelos contaminados con plomo mediante espectroscopia de infrarrojos. N. R. Souza, K. Yukimitu, E. B. Araújo y L. Caetano .....</i>	237

## PRESENTACIÓN

Tras publicar el libro anterior *CONTAMINACIÓN EN IBEROAMÉRICA* nos dimos cuenta que trataba con profusión los contaminantes (xenobióticos y metales pesados), pero no los posibles remedios para solucionar la contaminación ambiental (llámese descontaminación edáfica o restauración ecológica). Por ello, se volvió a realizar una llamada para publicar esta nueva obra que comprende tanto lo relativo al proceso contaminante, como al proceso descontaminante.

El presente Título “**Contaminación, descontaminación y restauración en Iberoamérica**” recoge **trece** aportaciones (pertenecientes a aquellos países iberoamericanos que estudian con más profundidad estos temas) y que versan sobre contaminación atmosférica (un trabajo de Argentina y otro de Méjico) o edáfica (uno, de Brasil); modelizaciones de contaminación de aguas subterráneas (uno, de Argentina) o suelos (uno, de Argentina); interacción aguas-suelos en los procesos contaminantes (uno, de España), descontaminaciones (cuatro; uno de Argentina, otro de Brasil y otros dos procedente de España), restauración ecológica (uno de Méjico y otro de Venezuela) y, finalmente, sobre contaminación humana (uno, de Méjico). Todos ellos plantean experiencias y datos propios, excepto el de restauración de Méjico que plantea una nueva hipótesis de interés general; esto es, que si se acepta la inestabilidad del clima (desde el punto de vista antrópico, no sólo geológico) en la restauración no se debe plantear volver a la situación *climax* anterior pues, si el clima es cambiante, habrá que plantear la restauración hacia la nueva situación climática, más adaptada a las nuevas condiciones climáticas.

Tras la lectura de los diversos trabajos conviene plantearse la siguiente realidad. La contaminación es algo irremediable y resultante de la actividad antrópica y viene a ser como la entropía para la energía. Sabemos por Termodinámica que el uso de energía genera más entropía y, al igual, más humanos y más nivel de vida genera, como irremediable consecuencia, más contaminación (llámesele basuras, xenobióticos, metales pesados, gases invernaderos, residuos sólidos, lodos o barros cloacales, escorias o residuos mineros, *etc.*, que son diversos nombres para llamar a la misma realidad y consecuencia, desechos de la actividad antrópica para satisfacer sus necesidades).

Pero al aplicar la descontaminación se está de nuevo gastando energía, luego generando de nuevo entropía; en otras palabras, estamos generando más contaminación. Esto es, al querer ocultar la contaminación (una vez generada la contaminación no se elimina; simplemente se lleva de una parte evidente y visible, a otra parte que, por no ser visible, simula ser menos evidente) el proceso contaminante paradójicamente se incrementa, aunque de manera que no es perceptible (pues de ello se trata). Generamos grandes vertederos (ocultos, eso sí) pero en su construcción hemos gastado enormes sumas de esfuerzos y energía que, a su vez, han generado más contaminación (por

ejemplo, CO<sub>2</sub> procedentes de los combustibles de las máquinas empleadas) no visible. Esta es la enorme tragedia que conlleva la descontaminación, aunque se pinte de verde (o de negocio presente y futuro para las nuevas generaciones que, según se dice, ahí pueden encontrar innumerables puestos de trabajo, lo que no deja de ser la parte buena de la mala noticia).

No se entienda que se está defendiendo que es mejor no descontaminar; simplemente se está clarificando que el proceso de contaminación no se detiene (ni se elimina, sólo se traslada) por las acciones descontaminantes y restauradoras. Es decir, que (paralelamente a la entropía) el proceso de contaminación sigue su ritmo inherente e inexorable a las actividades antrópicas. Esto es algo ya indicado desde **Malthus** a **Ehrlich** (aunque dicho de otra forma), pero no pocas veces deseado de olvidar y, otras veces, semio-cultamente expuesto (revestido de verde), dado que son ideas o realidades políticamente no correctas, con neto interés político (¡y religioso!) de que no sean divulgadas fuera de los foros científicos.

Por tanto, y como se decía en el **Prólogo** de otra obra anterior, en este libro hay dos tipos de trabajos: Los que pretenden indicar la presencia de contaminación y los que intentan remediarla. Obviamente, la solución sería prevenir la contaminación y no provocarla, pero ya se ha citado que es imposible evitar la contaminación (como subproducto inherente a los crecientes niveles de vida y la explosión demográfica; al igual que es imposible evitar la entropía al utilizar la energía) y lo importante parece ser que es no hacerla visible y disminuir el riesgo de impactos indamisibles de contaminación, recuperando (en lo posible) los ecosistemas; o bien dándoles una nueva aplicación en consonancia y evitando que los contaminantes continúen su periplo siguiendo cadenas tróficas o los flujos hídricos.

Esperamos, pues, que el lector, tras la lectura de los diferentes artículos, tenga una visión más completa y profunda de la diversidad de los problemas ambientales en cada uno de los sistemas referidos y valore algunas de las técnicas de descontaminación aquí expuestas.

Finalmente, deseo hacer constancia expresa de nuestro agradecimiento al **Ministerio de Ciencia e Innovación** por el continuo apoyo otorgado a la **RiFyQA**, el cual ha permitido la aparición de esta nueva obra a sumar a las anteriores de la **Red RiFyQA**.

**Juan F. GALLARDO**

Presidente de la **SiFyQA** y coordinador de la obra.

Salamanca, catorce de Febrero de 2010.

## PRÓLOGO

De nuevo la **Sociedad Iberoamericana de Física y Química Ambiental** edita un libro sobre contaminación ambiental y, en este caso, contempla las tres fases, **Contaminación, Descontaminación y Restauración Ambiental**, que, a mi parecer, han de ser tratadas en este tema. Todavía queda pendiente el aspecto de la **Protección del Suelo** contra la contaminación, como parte importante dentro de un contexto más amplio que sería la protección del suelo contra la degradación del mismo, sea por causas naturales o por causas antropogénicas. La esperada normativa de la U. E. sobre este tema universal se retrasa de nuevo precisamente, al parecer, porque los países que sufren el problema de la contaminación edáfica por xenobióticos o metales pesados consideran que no se ponía suficiente énfasis en este acuciante problema. Aunque esta Directiva de la U. E. sólo sería de obligado cumplimiento en los países miembros, no dudo de que ésta u otra normativa análoga fuera aceptada rápidamente en Iberoamérica.

El **suelo**, situado en la interfase entre la litosfera, la atmósfera y la biosfera (lo que le confiere propiedades complejas y únicas), es una formación viva y dinámica, dado que entre los componentes de la materia orgánica edáfica se encuentran millones de organismos vivos (meso- y microfauna y otros microorganismos) que, junto con las enzimas, son los responsables de los innumerables procesos bioquímicos y biológicos que ocurren en el suelo y, por tanto, de su funcionamiento. El suelo es el soporte físico de la vegetación y el almacén de agua y nutrientes que necesitan las plantas para crecer y desarrollarse; a su vez, su cubierta vegetal y el entramado de raíces protegen el suelo del impacto directo de la lluvia y fijan el mismo impidiendo los procesos de erosión pluvial y eólica, principal causa de la degradación de los suelos. El suelo, parte integral de nuestro patrimonio natural e importante recurso económico, se debe considerar no renovable, ya que tarda cientos o, a veces, miles de años en desarrollarse. Actúa como un reactor biológico complejo capaz de realizar funciones de amortiguación, filtración, descomposición, neutralización, inactivación, almacenamiento, *etc.* y, por ello, actúa como barrera protectora de otros medios más sensibles, como los hidrológicos y los biológicos. La mayoría de los suelos presentan una elevada capacidad de depuración con un límite diferente para cada situación y para cada suelo. Tradicionalmente un suelo contaminado es aquel que ha superado su capacidad de amortiguación de los efectos de determinadas sustancias y, en consecuencia, pasa de actuar como un sistema protector a ser causa de problemas para los demás componentes del medio ambiente. Sin embargo, actualmente el énfasis se pone en la calidad del suelo.

**Suelo, agua y aire** son los tres principales componentes de nuestro ambiente físico. Pero así como la composición del aire y del agua es la misma en todas partes y las condiciones estándar para mantener su calidad pueden

definirse globalmente, es difícil definir la calidad del suelo debido a la variabilidad de su composición y a que no existe una composición definida para un teórico suelo ideal. Se considera entonces que la **calidad del suelo** depende de cómo funciona en un ambiente específico. Se reconoce que las principales funciones del suelo incluyen: a) La protección de la calidad del agua y del aire; b) El sostenimiento de la productividad de plantas y animales; y c) La promoción de la salud humana. La atención se focaliza actualmente en los cambios adversos en la calidad del suelo, evaluados dentro de las restricciones impuestas por las características del ecosistema, paisaje, clima y uso del suelo. La calidad del suelo es un medio para estimar el funcionamiento del suelo como recurso natural y según valores sociales, económicos, biológicos y ambientales aceptables.

Las actividades antropogénicas (intensificación de la producción agrícola, uso abusivo de abonos, deforestación, *etc.*, además de sedimentación de contaminantes atmosféricos de origen industrial, vertidos de residuos industriales y urbanos que contienen metales pesados o sustancias orgánicas tóxicas, *etc.* –según la U.S.E.P.A. más de un millón de toneladas de sustancias químicas tóxicas se ha emitido al aire, vertido en el agua o arrojado a los campos por industrias, refinerías y plantas químicas–) han provocado que los **suelos contaminados** cubran grandes superficies de la Tierra, afectando al uso sostenible de este recurso y a los posibles impactos, tanto sobre las funciones del suelo como sobre su biodiversidad, así como sobre otros componentes del medio ambiente. El suelo y sus funciones son vitales para nuestra vida y, por ello, es importante legar suelos no contaminados a las futuras generaciones. Cada lugar contaminado implica peligro para la salud y contaminación de aguas superficiales y plantas; por tanto, son necesarias medidas para recuperar el valor del suelo y de sus funciones. A largo plazo la única alternativa es la descontaminación del suelo contaminado para que éste pueda ser usado de nuevo sin restricciones, desarrollando estrategias que garanticen el buen uso y manejo del recurso edáfico como parte de nuestro natural patrimonio y para su sostenibilidad a largo plazo, además de buscar nuevas vías de restauración de zonas contaminadas, promoviendo, sobretodo el uso de materiales residuales.

Para la descontaminación de suelos se usaban anteriormente medidas drásticas como la remoción, enterramiento, incineración, *etc.*; sin embargo, existen en la actualidad nuevas técnicas (y más baratas) para mejorar los suelos *in situ* usando métodos biológicos (biorremediación –mediante el uso de microorganismos– o fitorremediación –utilizando plantas–) capaces de recuperar los terrenos contaminados para uso productivo o restaurar el paisaje. Previsiblemente cada vez más los suelos serán utilizados como sumideros de material residual y debemos garantizar que los daños a largo plazo sobre las propiedades y funciones del suelo sean evitados en una forma económicamente aceptable. El objetivo no es sólo eliminar el contaminante del suelo sino restaurar la calidad de suelo.



Aunque se ha llegado a acuerdos internacionales para reducir la cantidad de contaminantes emitidos se necesita comprender y, sobre todo, predecir: a) El efecto de los contaminantes sobre las propiedades y funciones del suelo; b) La carga de contaminantes que son capaces de absorber los diferentes suelos antes de que se pierdan sus funciones y que los contaminantes sean liberados en el medioambiente; y c) La manera de reducir cualquier impacto potencialmente adverso sobre las funciones y la biota del suelo. El seguimiento del estado de la calidad del suelo mediante indicadores apropiados, así como de la eficacia de la recuperación de suelos contaminados a largo plazo, podría ser la base de una estrategia global para la protección del suelo e, indirectamente, de la calidad del agua y del aire.

La **contaminación** no sólo afecta a los suelos, sino también a las aguas superficiales y subterráneas (ya sea por contaminantes orgánicos o por metales pesados procedentes, en parte, de procesos de lavado e infiltración edáficas) y al aire (por múltiples productos químicos -orgánicos e inorgánicos- procedentes de las emisiones industriales y agrícolas, incendios forestales, erupciones volcánicas y, en general, quema de biomasa). La detección o identificación del contaminante no basta para determinar su poder contaminante, aunque la especiación (en el caso de productos inorgánicos) informa sobre la forma en que se presenta un determinado elemento o especie, lo que es muy importante para conocer su capacidad de contaminación. Asimismo es importante conocer la evolución a corto y largo plazo de los metabolitos (muchas veces más tóxicos que el compuesto original) que se producen durante la degradación biológica de los contaminantes orgánicos en el suelo, principalmente compuestos fitosanitarios.

En general, la movilidad de los **metales pesados** es pequeña debido a que: la desorción libera cantidades relativamente pequeñas a la solución del suelo, lo que limita su absorción por la planta (en este sentido los coloides orgánicos retienen con más eficacia estos elementos que los coloides arcillosos, ya que el complejo de cambio actúa como un filtro frente a estos metales, impidiendo su paso tanto a la planta como a la capa freática); los fenómenos de inmovilización por las sustancias húmicas y de retrogradación por incorporación en las redes de los silicatos y óxidos insolubles (mayor cuanto más elevado es el pH); el pH juega un papel esencial (en medio ácido la movilidad de los metales tóxicos aumenta considerablemente y, con ello, el peligro de absorción por las plantas; mientras que en medios no ácidos –saturados– la movilidad de los elementos pesados es débil o nula, lo que limita su absorción por las plantas y evita la contaminación de las capas freáticas).

Las especies vegetales reaccionan de forma diferente a la acción de estos elementos tóxicos; las plantas con micorrizas, por ejemplo, limitan su absorción y otras especies los acumulan en sus tejidos sin daños aparentes. Esta propiedad se aprovecha para descontaminar por **fitorremediación** los suelos ya contaminados, cultivando con estas especies los campos contaminados durante un determinado tiempo (10 a 15 años).

En este libro se contemplan todos estos aspectos en trece artículos cuya importancia se acentúa por su diversidad temática (contaminación, descontaminación, restauración, modelización; aire, agua y suelo) y geográfica (Argentina, Brasil, España, México y Venezuela). Por ello debo felicitar a los editores, Drs. **J.L. Fernández Turiel** y **M.I. González Hernández**, por su acierto en la selección de los artículos y, también, al impulsor de esta interesante colección de libros, el Prof. **Juan F. Gallardo Lancho**, a quienes deseo mucho éxito en la difusión de éste y demás libros editados.

Asimismo, agradezco al Prof. **Gallardo Lancho** el honor que me hace al elegirme para prologar esta importante obra:

**Tarsy CARBALLAS**

Profesora de Investigación del C.S.I.C.

Santiago de Compostela, quince de Febrerdo de 2010.

## FITORREMIACIÓN CON ESPECIES FORMADORAS DE CÉSPEDES

**M<sup>a</sup>. Josefina Barros, Zdenka Premuzic,  
Alicia E. Rendina y Alicia R. Fabrizio de Iorio**

Química Analítica. Facultad de Agronomía. Dpto. de Recursos Naturales y Ambiente.  
U. B. A. Avda. San Martín 4453, C.A. de Buenos Aires 1417 (R. Argentina).  
<mbarros@agro.uba.ar> y <premuzic@agro.uba.ar>.

**Resumen:** El objetivo de este trabajo fue evaluar el potencial de fitoextracción (PF; masa total de metal extraída por hectárea en un ciclo de cultivo) de plantas gramíneas (*Cynodon dactylon* x *C. transvaalensis* cv. *Tifway*, *Stenotaphrum secundatum* y *Pennisetum clandestinum*) cultivadas en suelos con altas concentraciones de Cd. Se utilizaron parcelas según cuatro tratamientos para cada especie: a) T0, control sin agregar metal contaminante, ni materia orgánica humificada (vermicompost) al suelo; b) T1, agregando vermicompost (10 %); c) T2, agregando metal contaminante; se utiliza solución de Cd<sup>2+</sup> para conseguir 6 mg Cd kg<sup>-1</sup>; d) T3, agregando metal contaminante y vermicompost al suelo en las mismas dosis. Se detectaron diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) entre las concentraciones de Cd en la superficie del suelo (capa 0-3 cm de profundidad) al iniciar y al terminar el ensayo. En las parcelas contaminadas artificialmente las extracciones químicas secuenciales realizadas mostraron resultados coincidentes con los obtenidos a través de extracciones simples con el agente quelante *DTPA*. La aplicación de vermicompost no modificó la movilidad y biodisponibilidad del Cd en el suelo. Las concentraciones del metal en la biomasa aérea en las parcelas contaminadas artificialmente fueron de tan baja magnitud que las plantas estudiadas se pueden considerar excluidoras del metal, aún en los suelos contaminados en los que el 70 % del Cd total se encontraba en formas biodisponibles. El PF de hierba bermuda en los suelos contaminados con solución de Cd<sup>2+</sup> fue más elevado que el de las otras especies formadoras de césped.

*Palabras clave:* Cadmio, Contaminación del suelo, Especie excluidora de metales, Potencial de fitoextracción.

### ***Phytoremediation with turfgrass species***

**Abstract:** The aim of this work was to evaluate the phytoextraction potential (total amount of heavy metal extracted per ha of soil, in a phytoextraction cycle) of gramineous plants (*Cynodon dactylon* x *C. transvaalensis* cv. *Tifway*, *Stenotaphrum secundatum*, and *Pennisetum clandestinum*) cultivated in plots on soils with high concentrations of Cd. Four treatments were applied: a control (T0) without addition to the soil of contaminating metal nor organic matter in the form of vermicompost; (T1) with addition

of vermicompost (10 %); (T2) with metal addition using Cd<sup>2+</sup> solution to reach 6 mg Cd kg<sup>-1</sup>, (T3) with metal and vermicompost addition to the soil at the same doses. Significant differences ( $p < 0.05$ ) were detected among Cd concentrations in the soil (0-3 cm) at the beginning and at the end of the trial. Chemical sequential extractions showed similar results to simple extractions with DTPA, a chelating agent. Addition of vermicompost did not modify the mobility and bioavailability of Cd in the soil. Metal concentration in the aerial biomass in the artificially contaminated plots were so low that the plants could be considered metal excluders, even though 70 % of total Cd in the soil were in bioavailable forms. The phytoextraction potential of Bermuda grass in soils contaminated with Cd<sup>2+</sup> solution was higher than the other turfgrass species.

*Key words:* Cadmium, soil contamination, metal excluder species, phytoextraction potential.

## INTRODUCCIÓN

La contaminación de los suelos por Cd se produce generalmente como resultado de actividades antropogénicas (Bohn *et al.* 1993). El Cd se utiliza en aleaciones con otros metales para la fabricación de acumuladores eléctricos, en pigmentos, en fungicidas, en galvanoplastia y como estabilizante en la industria del plástico (Palus *et al.* 2003; Martín *et al.* 2009). Alloway (1995) estimó que en Gran Bretaña se han aportado a los suelos agrícolas cerca de 4,3 g de Cd por hectárea y por año a través de fertilizantes fosfóricos e informó que las concentraciones del metal en el suelo generalmente son inferiores a 1 mg Cd kg<sup>-1</sup>.

El cuerpo humano no necesita Cd, siendo tóxico aún en dosis bajas. Algunos trastornos que puede acarrear el envenenamiento por este elemento son osteoporosis, enfisema pulmonar, cáncer de pulmón, cáncer de próstata, hipertensión, diversas cardiopatías y retraso en la habilidad verbal de los niños (Bruch Igartúa *et al.* 1993; Curci 1993; Albert 1999; Harlem 1999). Para las plantas tampoco es un elemento esencial y puede inducir síntomas como reducción en el crecimiento y en la elongación de las raíces (Wang y Zhou 2005), inhibición de la apertura estomática (Barceló y Poschenrieder 1990), disminución en la tasa de transpiración (Sandalio *et al.* 2001), inhibición de la biosíntesis de clorofila y clorosis (Mishra *et al.* 2006), interferencia en la absorción y transporte de varios elementos como Fe, Mn y Zn (Zhou y Qiu 2005), disturbios en el control redox y en el metabolismo (Ernst *et al.* 2000), aceleración de la senescencia celular (Di Toppo y Gabbrielli, 1999). Estas respuestas de las plantas al Cd no son específicas, ya que no difieren de las que han sido informadas para otros metales (Pernía *et al.* 2008). En particular Coppola *et al.* (1988) registraron una disminución del rendimiento de cultivos de raygrass perenne (*Lolium perenne*) con concentraciones en el suelo de 2 mg Cd kg<sup>-1</sup>. Mench *et al.* (1989) señalaron una merma del 21

% en el contenido de materia seca respecto del control en cultivos de *maíz* (*Zea mays*) en un suelo con 5,4 mg Cd kg<sup>-1</sup>; también Reber (1989) observó que la masa seca del tallo de plántulas de *trigo* (*Triticum aestivum*) disminuía cuando la concentración de Cd en el suelo era superior a 1,8 mg Cd kg<sup>-1</sup>.

La absorción del Cd depende de las características de la especie y de la disponibilidad del metal, que está condicionada por su distribución entre las fracciones del suelo y por propiedades como el tipo de suelo, el pH, la capacidad de intercambio catiónico, las condiciones redox y los agentes quelantes exudados por las raíces (Basta *et al.* 2001; Tlustoš *et al.* 2001), pero puede afirmarse que al igual que el Zn, el Cd es un elemento móvil en el suelo y fácilmente disponible y absorbible por las plantas (Kabata Pendías 2004). Por otra parte, autores como Brown *et al.* (2003) indicaron que materiales orgánicos (*compost*, estiércol, barros cloacales y otros) pueden inactivar metales como As, Cd, Cu, Pb o Zn por sorción en las posiciones de intercambio o por formación de complejos al disminuir su solubilidad.

Diversos métodos químicos permiten determinar cambios en la solubilidad relativa de un metal cuando se ha aplicado una enmienda. Las formas de los metales en suelos y sedimentos pueden determinarse empleando distintos métodos de extracciones químicas secuenciales. Uno de los más utilizados es el propuesto por Tessier *et al.* (1979) que permite estimar la cantidad de metal disponible sobre la base de su distribución entre las distintas fracciones del suelo o sedimento definidas operacionalmente, esto es: Soluble e intercambiable, unida a carbonatos, unida a óxidos de Fe y Mn amorfos, unida a la materia orgánica y residual. La biodisponibilidad de los metales aumenta cuanto mayor sea la concentración del metal en la fracción soluble e intercambiable y los metales presentes en la fracción residual se consideran no disponibles para la planta. La fracción biodisponible, en un sentido amplio es la parte del metal en el suelo que puede interactuar con macro y microorganismos (Peijnenburg *et al.* 1997) y puede ser estimada mediante extracciones simples con agentes quelantes como el DTPA (ácido dietilentríaminopentaacético; Lindsay y Norvell 1978) que forma complejos solubles con los cationes metálicos.

Un grupo de tecnologías conocidas como “*fitorremediación*” utiliza plantas como parte de procedimientos aplicados al mejoramiento de sistemas contaminados por productos orgánicos o por metales pesados. En particular la “*fitoestabilización*” tiene por objetivo disminuir la movilidad de metales en suelos sobre los que se siembran especies tolerantes a altas concentraciones del contaminante y que, además, son ineficientes para traslocarlo a los tejidos aéreos. Las plantas que naturalmente crecen en suelos metalíferos emplean diversas estrategias básicas para hacerlo (Raskin *et al.* 1994) y pueden distinguirse en excludoras de metales (evitan su acumulación en la parte aérea de la planta, en una amplia gama de concentraciones en el suelo, aunque pueden contener metales en las raíces) y no excludoras (acumulan activamente metales en los tejidos).

Las raíces absorben Cd de la solución del suelo y, por consiguiente, el metal inmediatamente biodisponible es el que se encuentra en la fase soluble o que puede ser fácilmente solubilizado por exudados de las raíces u otros componentes del suelo. El proceso puede estar mediado por transportadores (Cataldo *et al.* 1983; Homma e Hirata 1984; Mullins y Sommers 1986) y el Cd puede penetrar en la planta utilizando transportadores de otros metales como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  (Clemens 2006).

Las gramíneas (Poáceas) constituyen una familia a la que pertenece la mayoría de las especies vegetales empleadas en la formación de céspedes y, por consiguiente, requieren varios cortes al año evidenciando una considerable productividad anual. La gran biomasa producida en un ciclo de cultivo de tipo PVO (primavera-verano-otoño) condujo a considerarlas válidas como evaluadoras del potencial de fitoextracción (PF) de Cd. El PF de una especie puede calcularse como la masa total del metal extraída por hectárea ( $\text{kg Cd ha}^{-1}$ ) en un ciclo de cultivo, teniendo en cuenta el rendimiento de materia seca producido ( $\text{Mg MS ha}^{-1}$ ; Kos *et al.* 2003).

En el presente trabajo se planteó el tratamiento con vermicompost de un suelo con altas concentraciones de Cd con el fin de mejorar las propiedades físicas y químicas del medio, aumentar el rendimiento de las plantas y disminuir la disponibilidad del Cd para considerar posteriormente el establecimiento de plantas formadoras de céspedes. Si el procedimiento reúne los dos efectos (estabilización del contaminante y tolerancia al Cd de las plantas cultivadas) puede ser considerado como de “fitoestabilización”.

El **objetivo** de este trabajo fue evaluar el PF de plantas gramíneas comercializadas para césped y cultivadas sobre un suelo contaminado con Cd y enmendado con vermicompost.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### *Parcelas de ensayo*

Se homogeneizaron los primeros -30 cm de un suelo franco-limoso en el área definida para el ensayo (10 m x 10 m; Fig. 1 y 2). Se colocó el suelo sobre un fondo recubierto con material plástico de 100  $\mu\text{m}$ . Se delimitó el espacio para establecer 36 parcelas de 50 cm x 50 cm, con 10 cm de separación entre ellas, destinadas a la implantación por vía vegetativa de tres especies de gramíneas formadoras de césped: hierba bermuda híbrida (*Cynodon dactylon* x *C. transvaalensis* cv. *Tifway*), gramillón (*Stenotaphrum secundatum* (Walt.) Kunze) y kikuyo (*Pennisetum clandestinum* Hochst ex Chiov.). Para cada especie se establecieron cuatro tratamientos con tres repeticiones cada uno: a) T0, sobre suelo; b) T1, agregando vermicompost (al 10 %); c) T2, agregando solución de  $\text{Cd}^{2+}$  al suelo para lograr una concentración de 6 mg

Cd  $\text{kg}^{-1}$ ; y d) T3, agregando la misma cantidad de vermicompost y solución de  $\text{Cd}^{2+}$  al suelo.

Como se ha citado, en las parcelas correspondientes el metal se agregó al suelo mediante solución de  $\text{CdCl}_2$  hasta lograr una concentración de 6 mg Cd  $\text{kg}^{-1}$  y el vermicompost comercial se mezcló en proporción de 10 % (p/p).

Una vez establecidas las parcelas se mantuvo la humedad durante 7 meses mediante riego complementario con el fin de permitir una redistribución del Cd entre las distintas fracciones del suelo. Las parcelas sin agregado de Cd o vermicompost fueron consideradas como control. Se asignaron al azar los tratamientos a las parcelas numeradas de 1 a 36. El diseño fue completamente aleatorio.



**Figura 1.** Mezcla con vermicompost.



**Figura 2.** Parcelas de ensayo.

### *Propiedades del suelo*

Se tomaron muestras edáficas, se secaron al aire y se tamizaron a través de malla de 2 mm.

Al comenzar el ensayo se realizaron determinaciones de pH (1:2,5), conductividad eléctrica (Jackson 1964), C orgánico (método de Walkley y Black; Nelson y Sommers 1982), pérdida de peso por ignición (Davies 1974), P extraíble por Bray-Kurtz (1945), N total (Page *et al.* 1982), cationes extraíbles con acetato de amonio 1 M (Reeve y Sumner 1971) y textura (Bouyoucos 1962). Al comenzar y al finalizar el ensayo se determinaron las concentraciones de Cd por espectroscopía de absorción atómica con atomización de llama (*Perkin-Elmer* 1100 B) en las soluciones de extractos obtenidos por digestión ácida de muestras de suelo ( $\text{HNO}_3:\text{HClO}_4:\text{HF}$ ).

### *Extracciones químicas simples y secuenciales*

Para determinar el efecto de la aplicación de vermicompost sobre las formas químicas del Cd en el suelo se realizaron extracciones químicas secuenciales aplicando el método de Tessier *et al.* (1979) que define operacionalmente las fracciones que en este trabajo se señalaron como:

1. Cd libre y en complejos en la solución del suelo y adsorbido sobre los constituyentes inorgánicos en posiciones de intercambio;
2. Cd unido a carbonatos;
3. Cd unido a óxidos e hidróxidos de Fe y Mn;
4. Cd unido a la materia orgánica edáfica (MOS); y
5. Cd dentro de la estructura de los minerales primarios y secundarios.

Se realizaron extracciones con *DTPA* (ácido dietilentriaminopentaacético, agente quelante) al iniciar y al finalizar el ensayo (Lindsay y Norvell, 1978; Rendina *et al.* 2002).

### *Análisis del vegetal*

Se realizaron 24 cortes de césped a lo largo de la primavera y el verano para determinar el peso fresco y el peso seco del vegetal recolectado, con el fin de establecer el potencial de fitoextracción (PF) de Cd de cada especie al finalizar el ciclo de crecimiento, calculándose como Cd extraído por hectárea ( $\text{kg Cd ha}^{-1}$ ) referido a la materia seca (MS) producida durante 6 meses.

Además, se analizaron cada mes una muestra de plantas del centro de cada parcela, determinándose la concentración de Cd. Se separó la biomasa aérea de la subterránea. Se lavaron las raíces con agua desionizada y con solución de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  1 mM (Salt *et al.* 1997). El material vegetal se secó en estufa a 70 °C, se trató con mezcla de  $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$  (5:1 v/v) y se enrasó a un volumen exacto para el análisis.

El Cd de los extractos (o diluciones de los mismos) de la biomasa aérea, de la biomasa subterránea, de los extractos y fracciones extraídas del suelo se determinó mediante espectroscopía de absorción atómica con atomización de llama, determinándose la concentración.

### *Análisis de los resultados*

Los datos se procesaron estadísticamente mediante Análisis de la varianza (ANOVA) y la prueba de Tukey para confrontación de medias.



## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se presentan las características del suelo y del vermicompost en estudio, considerándose adecuadas para el crecimiento del césped.

**Tabla 1.** Características del suelo y del vermicompost.

Características del suelo		Unidades
pH (1:2,5)	5,9	
Conductividad eléctrica	0,32	dS m <sup>-1</sup>
Cationes extraíbles (NH <sub>4</sub> Ac. 1 M)	15,2	cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>
C orgánico edáfico (COS)	23	mg C g <sup>-1</sup>
Arena	13,2	%
Limo	64,3	%
Arcilla	22,5	%
P extraíble por (Bray-Kurtz)	28,8	mg P kg <sup>-1</sup>
N total edáfico	1,5	mg N g <sup>-1</sup>
C/N edáfico	15,3	
Cd total	1,1	mg Cd kg <sup>-1</sup>
Características del vermicompost		Unidades
pH (1:2,5)	7,0	
Conductividad eléctrica	1,3	dS m <sup>-1</sup>
Materia orgánica (pérdida de peso por ignición)	85	%
C orgánico	410	mg C g <sup>-1</sup>
Cationes extraíbles (NH <sub>4</sub> Ac. 1 M)	293	cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>
N total	31	mg N g <sup>-1</sup>
C/N vermicompost	13,0	
P extraíble (Bray-Kurtz)	306	mg P kg <sup>-1</sup>
Cd total	ND	

ND: No detectable

En los suelos es habitual encontrar concentraciones de Cd en un intervalo entre 0,1 y 0,4 mg Cd kg<sup>-1</sup> (W.H.O. 2000). En el caso del suelo en estudio el valor 1,1 mg Cd kg<sup>-1</sup> es inferior al máximo admitido en Argentina para la concentración de Cd en el suelo para uso agrícola (3 mg Cd kg<sup>-1</sup>). El valor máximo establecido por Ley para uso residencial es 5 mg Cd kg<sup>-1</sup> y para uso industrial 20 mg Cd kg<sup>-1</sup>.

En los tratamientos T0 (control suelo) y T1 (suelo mezclado con vermicompost) no se observaron diferencias significativas en la concentración de Cd total al iniciar y al finalizar el ensayo (Tabla 2), hecho que indicó que ninguna de las tres especies cultivadas extrajo Cd en cantidad suficiente para modificar significativamente la concentración del metal en el suelo.

En cambio, en los tratamientos T2 (suelo contaminado con solución de Cd<sup>2+</sup>) y T3 (suelo contaminado con Cd<sup>2+</sup> y mezclado con vermicompost) se observaron diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) entre las concentraciones de Cd en el suelo (entre 0-3 cm de profundidad) al comenzar y al terminar el ensayo (Tabla 2). Teniendo en cuenta que las concentraciones de Cd en la biomasa aérea de los céspedes en las parcelas contaminadas artificialmente (Tabla 5) fue de muy baja magnitud (aunque en el caso de la hierba bermuda fue algo más alta), las diferencias observadas en el suelo no pudieron ser causadas por la fitoextracción (considerando para su cálculo la biomasa producida en todo el período que abarcó el ensayo, productividad que fue diferente para cada especie), atribuyéndose a que el metal incorporado al suelo en forma de catión Cd<sup>2+</sup> fue muy débilmente retenido sobre la superficie de las partículas y permitiendo que parte del mismo fuera lixiviado dentro del perfil del suelo.

**Tabla 2.** Concentración de Cd [mg Cd kg<sup>-1</sup>] en el suelo al iniciar y al finalizar el ensayo.

Concentración de Cd (mg Cd kg <sup>-1</sup> ) en el suelo al iniciar y al finalizar el ensayo ( $p < 0,05$ ).				
Tratamientos	T0	T1	T2	T3
Cd total al iniciar el ensayo (n = 9)	1,1 ± 0,2	1,0 ± 0,4	6,0 ± 0,9	5,9 ± 1,0
Cd total al finalizar el ensayo en parcelas con bermuda híbrida (n = 3)	1,2 ± 0,2	1,1 ± 0,2	4,9 ± 0,5	4,9 ± 0,8
Cd total al finalizar el ensayo en parcelas con gramillón (n = 3)	1,1 ± 0,4	1,0 ± 0,3	3,5 ± 0,6	3,2 ± 0,9
Cd total al finalizar el ensayo en parcelas con kikuyo (n = 3)	0,8 ± 0,1	1,0 ± 0,3	4,4 ± 1,0	3,8 ± 0,9

Algunos investigadores han señalado la movilidad del Cd en el suelo. Narwal y Singh (1998) informaron que la mayor parte se encuentra en forma intercambiable y Kabata-Pendias y Pendias (2001) calcularon FT (factores de transferencia) para metales pesados expresados como la (relación entre la concentración del metal en la solución del suelo contaminado y la concentración en la solución del suelo control) encontrado el siguiente orden decreciente:

$$\text{Cd} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cr}$$

lo que explica la gran movilidad del Cd.

Las formas geoquímicas que presenta el metal en el suelo están en equilibrio dinámico (Chaney 1988) y condicionan su biodisponibilidad. Para evaluar la

concentración de Cd disponible para las raíces de los céspedes se analizaron los suelos de las parcelas aplicando extracciones químicas secuenciales (Tabla 3 y Fig. 3); en los tratamientos que fueron contaminados con Cd mostraron resultados coincidentes con los obtenidos a través de extracciones simples con el agente quelante *DTPA* (Tabla 4), del orden del 70 % del Cd total. Por consiguiente el metal en el suelo se encontraba en formas potencialmente disponibles para la absorción por las raíces de las plantas en proporción significativamente mayor que en el suelo no contaminado de las parcelas de los tratamientos T0 y T1, en las que el 50 % del Cd se encontraba en formas residuales. El agregado de materia orgánica humificada a través del vermicompost no modificó significativamente la forma en que el Cd se encontraba presente en el suelo.

Sauvé *et al.* (2000) encontraron que las sustancia húmicas y otras características del suelo tenían una influencia mínima en las variaciones en la sorción del Cd, del mismo modo que en este ensayo en el que en todos los tratamientos (incluyendo aquellos en los que la proporción de materia orgánica se incrementó con el agregado de vermicompost) el porcentaje del Cd total asociado a la MOS fue como máximo del 3 %.

Los resultados observados pueden atribuirse, como informaron Strobel *et al.* (2005), al hecho de que el Cd de origen antrópico se encuentra inmediatamente disponible y puede liberarse con mayor facilidad del suelo que el Cd de origen pedogénico asociado con los minerales del suelo y, como ya fue indicado por Lair *et al.* (2008), es poca la tendencia del Cd a pasar con el tiempo a formas más fijas.

El factor de movilidad (FM) del Cd calculado como el porcentaje que representa la suma de las fracciones soluble, intercambiable y asociada a carbonatos respecto del total (Kashem *et al.* 2007), tanto al comenzar como al finalizar el ensayo, en los tratamientos no contaminados con Cd se encontró del orden de 47- 48 % y en los tratamientos con adición de Cd<sup>2+</sup> entre 82 y 83 %. Esto indica que la movilidad del metal no se modificó durante el ciclo del cultivo.

**Tabla 3.** Porcentaje (%) del Cd total en las fracciones de suelo al iniciar el ensayo

Porcentaje (%) del Cd total en las fracciones de suelo al iniciar el ensayo (n = 9)						
Tratamientos	Fracciones del suelo					
	1°	2°	3°	4°	5°	
T0	45,7 ±4,7 a	1,2 ±0,2 b	0,9 ±0,3 b	0,9 ±0,1 b	51,3 ±2,8 a	
T1	46,3 ±7,0 a	1,5 ±0,7 b	1,1 ±0,4 b	1,0 ±0,3 b	50,0 ±5,3 a	
T2	77,1 ±6,9 a	5,3 ±1,7 c	1,1 ±0,2 c	2,0 ±1,2 c	14,5 ±2,5 b	
T3	76,6 ±9,1 a	6,8 ±2,2 c	0,9 ±0,5 c	2,9 ±0,8 c	12,8 ±3,0 b	

En cada fila letras diferentes indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ )

**Tabla 4.** Porcentaje (%) del Cd total en el suelo extraído con *DTPA* al iniciar y al finalizar el ensayo.

Porcentaje (%) del Cd total en el suelo extraído con <i>DTPA</i> al iniciar y al finalizar el ensayo (n= 9)				
Tratamientos	Inicial		Final	
T0	11,8 ±4,5	a	16,0 ±3,8	a
T1	15,1 ±6,5	a	20,1 ±7,7	a
T2	67 ±10,2	a	67,8 ±7,6	a
T3	72,0 ±6,4	a	65,2 ±8,5	a

En cada fila letras diferentes indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ )

No se observaron síntomas de toxicidad en las plantas cultivadas de bermuda híbrida, gramillón o kikuyo. Sin embargo Coppola *et al.* (1988) señalaron efectos fitotóxicos en *Lolium perenne* con concentraciones de Cd en el suelo de  $1,7 \text{ mg Cd kg}^{-1}$ , lo que indica que la respuesta de cada especie debe ser estudiada en particular.

En la Tabla 5 se presenta el valor promedio de la concentración de Cd [ $\text{mg Cd kg}^{-1}$ ] en los tejidos aéreos para cada especie. Como puede verificarse sobre suelos con altos niveles de Cd la bermuda híbrida traslocó Cd a los tejidos aéreos de la planta en mayor proporción que las otras dos especies.

**Tabla 5.** Concentración de Cd [ $\text{mg Cd kg}^{-1}$ ] en los tejidos aéreos de bermuda híbrida (*Cynodon dactylon* x *C. transvaalensis*), gramillón (*Stenotaphrum* sp.) y kikuyo (*Pennisetum* sp.).

Concentración de Cd [ $\text{mg Cd kg}^{-1}$ ] en los tejidos aéreos de bermuda híbrida, gramillón y kikuyo.								
Especie	Tratamientos							
	T0		T1		T2		T3	
Bermuda híbrida	0,23 ±0,12	aB	0,20 ±0,19	aB	2,7 ±0,61	aA	3,0 ±1,30	aA
Gramillón	0,59 ±0,33	aA	0,79 ±0,44	aA	0,66 ±0,40	bA	0,45 ±0,30	bA
Kikuyo	0,47 ±0,20	aA	0,39 ±0,21	aA	0,47 ±0,40	bA	0,50 ±0,22	bA

En cada columna letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ )

En cada fila letras mayúsculas diferentes indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ )

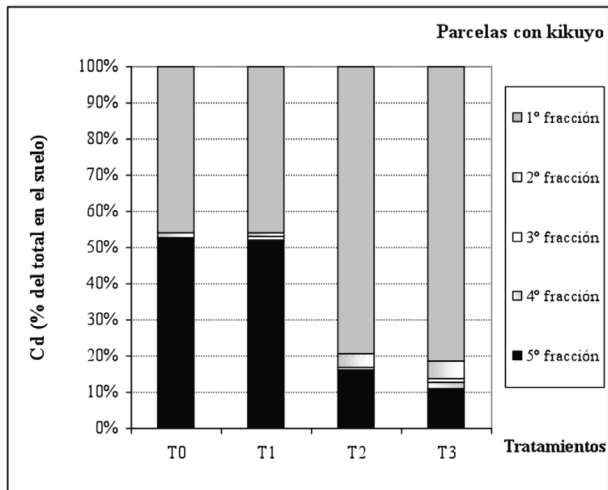
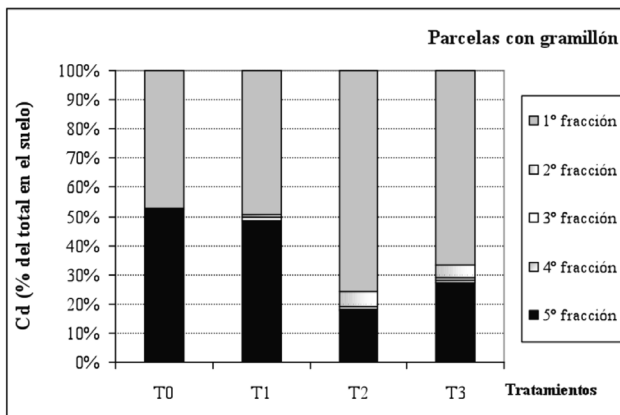
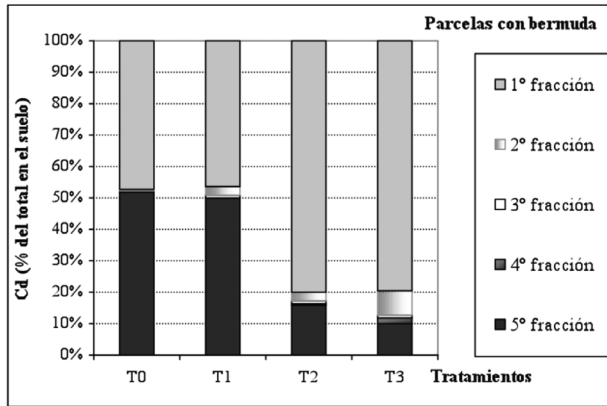


Figura 3. Porcentaje (%) del Cd total en las fracciones de suelo al finalizar el ensayo.

**Tabla 6.** Concentración de Cd [mg Cd kg<sup>-1</sup>] en los tejidos subterráneos de bermuda híbrida (*Cynodon dactylon* x *C. transvaalensis*), gramillón (*Stenotaphrum* sp.) y kikuyo (*Pennisetum* sp.) al finalizar el ensayo.

Concentración de Cd [mg Cd kg <sup>-1</sup> ] en los tejidos subterráneos de bermuda híbrida, gramillón y kikuyo finalizar el ensayo.							
Especie	Tratamientos						
	T0	T1	T2	T3			
Bermuda híbrida	0,43 ±0,28 aB	0,31 ±0,19 aB	4,2 ±0,40 aA	3,8 ±0,56 aA			
Gramillón	1,2 ±0,52 aA	0,97 ±0,49 aA	0,83 ±0,27 bA	0,88 ±0,21 bA			
Kikuyo	0,50 ±0,34 aA	0,44 ±0,15 aA	0,77 ±0,60 bA	0,60 ±0,30 bA			

En cada columna letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ )

En cada fila letras mayúsculas diferentes indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ )

En las plantas que crecieron sobre el suelo tratado o el control la concentración de Cd fue mayor significativamente en las raíces que en los tejidos aéreos únicamente en la bermuda de las parcelas contaminadas y sin agregado de vermicompost. Se han propuesto diversos mecanismos para explicar la inmovilización que impide la translocación del metal desde las raíces de las plantas, como la unión a los grupos  $-COO-$  en las paredes celulares o la formación de complejos y retención del metal en estructuras celulares como las vacuolas (Lasat *et al.* 1998). Las raíces suelen ser una eficiente barrera de defensa a través de la inmovilización del Cd por pectinas de la pared celular. Los carbohidratos extracelulares también pueden intervenir en la inmovilización del metal (Benavides *et al.* 2005). Se ha informado que los metales son traslocados por intercambio iónico al resto de la planta (Pernía *et al.* 2008). Una vez dentro de la célula el Cd puede formar complejos con fitoquelatinas, que son polipéptidos que actúan como agentes quelatantes, o con ácidos orgánicos como el citrato (Clemens 2006) y puede ser llevado al interior de las vacuolas (Mendoza y Moreno 2006) o a otras células (Shah y Nongkynrh 2007). Las plantas que sobreexpresan la enzima fitoquelatina sintasa muestran una mayor tolerancia frente al Cd (Pomponi *et al.* 2006).

La aplicación de vermicompost no influyó en la absorción de Cd por las plantas, ya que no se observó diferencias significativas en la concentración de Cd en la biomasa de las plantas (Tablas 5 y 6) entre los tratamientos no contaminados con Cd (T0 y T1) y contaminados con el metal (T2 y T3) a diferencia de lo recientemente informado por He y Singh (2009), quienes señalaron que la adición de materia orgánica, aunque no modificó la producción, permitió la disminución de la concentración de Cd en la biomasa de ryegrass (*L. multiflorum* L.).

La concentración en la biomasa aérea de bermuda híbrida en las parcelas contaminadas fue muy baja (del 0,3 ‰ MS) y sólo un 8 % de ese valor en las parcelas no contaminadas. No se encontraron diferencias significativas en la concentración de Cd en la biomasa aérea de gramillón o de kikuyo que crecieron en las parcelas contaminadas con solución de Cd<sup>2+</sup> comparadas con los correspondientes testigos. Las plantas de los T0 no mostraron diferencias significativas en la concentración de Cd en la biomasa aérea, que estuvo alejada de la concentración crítica de 5–20 mg Cd kg<sup>-1</sup> (expresada sobre peso fresco) en tejidos vegetales informada por Kabata-Pendias y Pendias (2001). En todos los casos los valores (Tabla 5) fueron muy inferiores al 0,1 % (MS) aceptado para establecer que una planta es hiperacumuladora de Cd (Raskin y Ensley 2000) y fueron de tan baja magnitud que las plantas pudieron considerarse excluidoras del metal pesado.

Sin embargo, al calcular el potencial de fitoextracción (PF) de las especies estudiadas resultó de 0,14 kg Cd ha<sup>-1</sup> año<sup>-1</sup> en las plantas de bermuda híbrida cultivadas sobre suelo contaminado, 0,02 kg Cd ha<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup> para gramillón y 0,03 kg Cd ha<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup> para kikuyo, valor en los tres casos mayor que los informados por Kos *et al.* (2003) para especies de *Brassica* (0,012 kg Cd ha<sup>-1</sup> para *B. napus* var. *napus* y *B. rapa* var. *Pekinensis*) y 0,014 kg Cd ha<sup>-1</sup> para *Amaranthus* sp. Este hecho implicó una aceptable extracción del metal contaminante en el ciclo de cultivo.

Sin embargo, la remoción del Cd agregado al suelo, a pesar de su biodisponibilidad, requeriría varias decenas de años. Por tanto, el césped cortado puede ser utilizado para elaborar *compost* o para la aplicación de *mulching* en proyectos de jardinería o paisajísticos.

## CONCLUSIONES

La aplicación al suelo de materia orgánica humificada en forma de vermicompost no modificó la movilidad y biodisponibilidad del Cd en el suelo.

La bermuda híbrida (*Cynodon dactylon* x *C. transvaalensis* cv. *Tifway*), el gramillón (*Stenotaphrum secundatum*) y el kikuyo (*Pennisetum clandestinum*) cultivados en forma de césped resultaron excluidoras de Cd, aún en suelos contaminados donde un 70 % del Cd total se encontraba en formas biodisponibles; sin embargo, en los suelos contaminados con solución de Cd<sup>2+</sup> la bermuda evidenció un potencial de fitoextracción (PF) más elevado que las otras especies.

El cultivo para cosecha de tapetes, panes o alfombras de céspedes en suelos contaminados con Cd es una buena alternativa al proponer un cambio en el uso del suelo afectado (con el objetivo de lograr su recuperación o saneamiento), aunque no se logre una restauración ecológica que se produciría si se recuperara integralmente el ecosistema degradado llevándolo a condiciones semejantes a las originales.

Por tanto, el cultivo tapetes, panes o alfombras de céspedes se puede considerar una opción aceptable para combinar la remoción de suelos contaminados con la producción de especies comercializables que no generen riesgo para la salud humana, dado que no favorece la entrada del metal en la cadena trófica, evitándose la cara remoción de las capas superficiales del suelo sobre el que se cultiva.

## BIBLIOGRAFÍA

- Albert L.A. 1999. *Curso básico de toxicología ambiental*. Editorial Limusa, México D.F. 311 pp.
- Alloway B.J. 1995. *Heavy Metals in Soils*. Blackie Academic & Professional, Londres. 367 pp.
- Barceló J. y C. Poschenrieder. 1990. Plant water relations as affected by heavy metal stress: a review. *J. Plant Nutr.* 13: 1-37.
- Basta N.T., R. Gradwohl, K.L. Snethen, J.L. Schroder. 2001. Chemical immobilization of lead, zinc, and cadmium in smelter-contaminated soils using biosolids and rock phosphate. *J. Environ. Qual.* 30: 1222-1230.
- Benavides M.P., S.M. Gallego, M. Tomaro, 2005. Cadmium toxicity in plants. *Brazilian J. Plant Physiology* 17:21-34.
- Bohn H.L., B.L. McNeal, G.A. O'Connor. 1993. *Química del suelo*. Ed. Limusa, México DF. 370 pp.
- Bouyoucos G J. 1962. Hydrometer method improved for making particle size analysis of soils. *Agron. J.* 54: 464-465.
- Bray R.H. y L.T. Kurtz. 1945. Determination of total, organic and available forms of phosphorous in soils. *Soil Sci.* 59, 39-45.
- Brown S.L., C.L. Henry, R.L. Chaney, H Compton., P.S Devolder. 2003. Using municipal biosolids in combination with other residuals to restore metal-contaminated mining areas. *PlantSoil* 249: 203-215.
- Bruch Igartúa E., J. Higa, R. Lazcano. 1993. *Clínica toxicológica*. Librería Akadia editorial, Buenos Aires. 348 pp.
- Cataldo D.A., T.R. Garland, R.E. Wildung. 1983. Cadmium uptake kinetics in intact soybean plants. *Plant Physiol.* 73: 844-848.
- Chaney R.L. 1988. Metal speciation and interactions among elements affect trace element transfer in agricultural and environmental food-chains. En: J.R. Kramer y H.E. Allen (ed.) *Metal speciation: theory, analysis and applications*. Lewis Publ., Chelsea (USA). Pp.: 218-260.
- Clemens S. 2006. Evolution and function of phytochelatin synthases. *J. Plant Physiol.* 163: 319-332.
- Coppola S., S. Dumontet, M.Pontonio, G. Basile, P. Marino. 1988. Effect of cadmium-bearing sewage sludge on crop plants and microorganisms in two different soils. *Agric. Ecosyst. & Environ.* 20: 181-194.



- Davies B.E. 1974. Loss-on-ignition as an estimate of soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 38: 150-151.
- Di Toppi L.S. y R. Garielli. 1999. Response to cadmium in higher plants. *Env. Exp. Bot.* 41: 105-130.
- Eenst W., H. Nelissen, W. Bookum. 2000. Combination toxicology of metal-enriched soils: physiological responses of a Zn- and Cd-resistant ecotype of *Silene vulgaris* on polymetallic soils. *Env. Exp. Bot.* 43: 55-71.
- Harlem G.B. 1999. *Talking points. Third Ministerial Conference on Environment and Health, Healthy Planet Forum.* 16 June 1999. World Health Organization, Londres.
- He Q.B. y B.R. Singh. 2009. Effect of organic matter on the distribution, extractability and uptake of cadmium in soils. *European J. Soil Sci.* 44: 641-650.
- Homma Y., Hirata H. 1984. Kinetics of cadmium and zinc absorption by rice seedling roots. *Soil Sci. Plant Nutr.* 30: 527-532.
- Jackson M.L. 1964. *Análisis químico de Suelos.* 3ª. Ed. Omega, Barcelona. 622 pp.
- Kabata-Pendias A. 2004. Soil-plant transfer of trace elements: an environmental issue. *Geoderma.* 122: 143-149.
- Kabata-Pendias A. y H. Pendias. 2001. *Trace Elements in Soils and Plants,* 3ª. edn. CRC Press, Boca Raton (USA).
- Kashem M. A., B.R. Singh, S. Kawai 2007. Mobility and distribution of cadmium, nickel and zinc in contaminated soil profiles from Bangladesh. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* 77: 187-198.
- Kos B., H. Gröman., D. Leštan. 2003. Phytoextraction of lead, zinc and cadmium from soil by selected plants *Plant Soil Environ.*, 49: 548-553.
- Lair G.J., M. Graf, F. Zehetner, M.H. Gerzbek. 2008. Distribution of cadmium among geochemical fractions in floodplain soils of progressing development. *Environ. Poll.* 156: 207-214.
- Lasat M.M., A.J.M. Baker, L.V. Kochian. 1998. Altered Zn compartmentation in the root symplasm and stimulated Zn absorption into the leaf as mechanisms involved in Zn hyperaccumulation in *Thlaspi caerulescens.* *Plant Physiol* 118: 875 -883.
- Lindsay W.L. y W.A. Norvell. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42: 421-428.
- Martin I., H. Morgan, E. Waterfall. 2009. *Environment Agency. Soil Guideline Values for cadmium in soil.* Página WEB: <[www.environment.agency.gov.uk/static/documents/Research/SCHO0709BQRO-E-E.pdf](http://www.environment.agency.gov.uk/static/documents/Research/SCHO0709BQRO-E-E.pdf)>.
- Mench, M., J. Tancogne, A. Gómez, C. Juste. 1989. Cadmium bioavailability to *Nicotiana tabacum L.*, *Nicotianarustica L.* and *Zea mays L.* grown in soil amended or not amended with cadmium nitrate. *Biol. Fert. Soil* 8: 48-53.
- Mendoza D.G. y R. Moreno. 2006. Control of glutathione and phytochelatin synthesis under cadmium stress. Pathway modeling for plants. *J. Theor. Biol.* 238: 919-936
- Mishra S., S. Srivastava, R.D. Tripathi, R. Govindarajan, S.V. Kuriakose, M.N.V. Prasad. 2006. Phytochelatin synthesis and response of antioxidants during cadmium stress in *Bacopa monnieri L.* *Plant Physiol. Biochem.* 44: 25-37.

- Mullins G.L. y L.E. Sommers. 1986. Cadmium and zinc influx characteristics by intact corn (*Zea mays* L.) seedlings. *Plant & Soil* 96: 153-164.
- Narwal R.P. y B.R. Singh. 1998. Effect of organic materials on partition, extractability and plant uptake of metals in an alum shale soil. *Water Air & Soil Poll.*, 103: 405-421.
- Nelson D.W., L.E. Sommers. 1982. *Total carbon, organic carbon and organic matter*. En: A.L. Page, D.H. Miller, D.R. Keeney (eds.). *Methods of Soil Analysis*. A.S.A., S.S.S.A., Madison (USA). Pp. 539-579.
- Page A.L., D.H. Miller, D.R. Keeney (eds). 1982. *Methods of Soil Analysis, Part 2, 2nd ed Chemical and microbiological properties*. Agronomy Series 9 A.S.A., S.S.S.A., Madison (USA).
- Palus J., K. Rydzynski, E. Dziubaltowska, K. Wyszynska, A.T. Natarajan, R. Nilsson. 2003. Genotoxic effects of occupational exposure to lead and cadmium. *Mutat. Res.* 540: 19-28.
- Peijnenburg W.J.G.M., L. Posthuma, H.J.P. Eijsackers, H.F. Allen. 1997. A conceptual framework for implementation of bioavailability of metals for environmental management purposes. *Ecotox. Environ. Safe.* 37 163-172.
- Pernía B., A. De Sousa, R. Reyes., M. Castrillo. 2008. Biomarcadores de contaminación por cadmio en las plantas. *Interciencia.* 33: 112-119.
- Pomponi N., V. Censi, U. Di Girolamo, A. De Paolis, L.S.Di Toppi, R. Aromolo, P. Constantino, M. Cardarelli. 2006. Overexpression of Arabidopsis phytochelatin synthase in tobacco plants enhances Cd<sup>2+</sup> tolerance and accumulation but not translocation to the shoot. *Planta* 223: 180-190.
- Raskin I., N.P.B.A. Kumar, S. Dushenkov, D.E. Salt. 1994. Bioconcentration by heavy metals by plants. *Curr. Opin. Biotech.* 5: 285-290.
- Raskin I., B. Ensley. 2000. *Phytoremediation of Toxic Metals Using Plants to Clean the Environment*. J. Wiley & Sons Inc., Nueva York. 304 pp.
- Reber H.H. 1989. Threshold levels of cadmium for soil respiration and growth of spring wheat *Triticum aestivum* L. and difficulties with their determination. *Biol. Fertil. Soil.* 7: 152-157.
- Reeve N. y M.E. Sumner. 1971. Cation exchange capacity and exchangeable aluminum in Natal Oxisols, *Soil Soc. Am. Proc.* 35: 38-42.
- Rendina A.E., Z. Premuzic, M.J. Barros, A.R. García, M.F. Bargiela, Brichta, J.P.S. Fonterosa, A.F. de Iorio. 2002. *Biodisponibilidad de metales pesados en sedimentos dragados*. XXIV Congr. Argentino de Química, Santa Fé (Argentina).
- Saltz D.E., I.J. Pickering, R.C. Prince, D. Gleba, S. Dushenkov, R.D. Smith, I. Raskin. 1997. Metal accumulation by Aquacultured Seedlings of Indian Mustard. *Environ. Sci. & Technol.* 31: 1636-1644.
- Sandalio L.M., H.C. Dalurzo, M. Gómez, M.C. Romero-Puertas, L.A. Del Río. 2001. Cadmium-induced changes in the growth and oxidative metabolism of pea plants. *J. Exp. Bot.* 52: 2115-2126
- Sauvé S., W. Hendershot, H.E. Allen. 2000. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden and organic matter. *Environ. Sci. & Technol.* 34: 1125-1131.

- Shah K. y J.M. Nongkynrih. 2007. Metal hyperaccumulator and bioremediation. *Biol. Plantarum* 51: 618-634.
- Strobel B.W., O.K. Borggaard, H.C.B. Hansen, M.K. Andersen, K. Rauland-Rasmussen. 2005. Dissolved organic carbon and decreasing pH mobilize cadmium and copper in soil. *Eur. J. Soil Sci.* 56: 189-196.
- Tesier A., P. Campbell, M. Bisson. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51: 844-850.
- Tlustoš P., J. Balik J., P. Dvořák, J. Száková, D. Pavlíková. 2001. Zinc and lead uptake by three crops planted on different soils treated by sewage sludge. *Rostl. Vyr.* 47: 129-134.
- Wang X.F. y Q.X. Zhou. 2005. Ecotoxicological effects of Cadmium on three ornamental plants. *Chemosphere* 60: 16-21.
- W.H.O. 2000. *Air Quality Guidelines*. 2<sup>a</sup>. ed. World Health Organization (WHO), Regional Office for Europe, Ginebra.
- Zhou W. y B. Qiu. 2005. Effects of cadmium hyperaccumulation on physiological characteristics of *Sedum alfredii* Hance (Crassulaceae). *Plant Sci.* 169: 737-745.



# RESPUESTA DE UN SUELO CONTAMINADO CON METALES PESADOS A LA ADICIÓN DE ALPERUJO Y ESTIÉRCOL DE VACA COMO ENMIENDAS ORGÁNICAS

**M<sup>a</sup>. Pilar Bernal, Carlos de la Fuente y Rafael Clemente**

*Departamento de Conservación de Suelos y Agua y Manejo de Residuos Orgánicos. Centro de Edafología y Biología Aplicada del Segura, C.S.I.C. Campus Universitario de Espinardo, Murcia 30100 (España). <pbernal@cebas.csic.es>, <cfsaez@cebas.csic.es> y <rclemente@cebas.csic.es>.*

**Resumen:** En este trabajo se describen los efectos de dos residuos orgánicos sobre la biodisponibilidad de metales pesados y los parámetros de la biomasa microbiana en un suelo agrícola afectado por la actividad minera de La Unión (Murcia, España), así como sobre la acumulación de metales en *Beta vulgaris* L. y *B. maritima* L. El experimento de campo se realizó sobre un suelo calizo con altos niveles de metales totales (2706 mg Zn kg<sup>-1</sup>, 3235 mg Pb kg<sup>-1</sup> y 39 mg Cu kg<sup>-1</sup>). Se aplicaron los siguientes tratamientos: a) Estiércol de vaca fresco; b) Alperujo; y c) Fertilizante inorgánico (control). Se realizaron dos cultivos sucesivos (*Beta vulgaris* y *B. maritima*) y el suelo se muestreó al sembrar cada cultivo y tras cada cosecha durante un período de 15 meses. Las especies estudiadas se comportaron como plantas indicadoras de metales ya que las concentraciones de metales pesados (Zn, Cu, Pb y Mn) en la parte aérea reflejaron los niveles superficiales del suelo en todos los tratamientos. El estiércol de vaca no modificó las concentraciones de metales extraíbles en el suelo o su absorción por las plantas en comparación con el control. Por el contrario, el alperujo favoreció una mayor acumulación de los metales en las plantas. La evolución de los parámetros indicadores de la biomasa microbiana indica un efecto beneficioso de las enmiendas orgánicas, reduciendo el estrés por metales pesados en la población microbiana. Los cambios encontrados mostraron, en general, un efecto beneficioso de las enmiendas sobre la calidad del suelo y su fertilidad, mientras que los parámetros de la biomasa microbiana resultaron ser útiles indicadores de la evolución de los procesos de recuperación.

**Palabras clave:** Biorrecuperación, Fitoestabilización, Biodisponibilidad, Cocientes actividad microbiana.

## ***Response of a heavy metal contaminated soil to solid olive mill waste and cow manure additions as organic amendments***

**Abstract:** *In this chapter the effect of two organic wastes on the bioavailability of heavy metals and on soil microbial biomass parameters in an agricultural soil affected by the mining activity in La Unión (Murcia, Spain), and on metal accumulation in *Beta vulgaris* L. and *B. maritima**

*L. is described. The field experiment was carried out in a calcareous soil with high metal levels: 2706 mg Zn kg<sup>-1</sup>, 3235 mg Pb kg<sup>-1</sup>, and 39 mg Cu kg<sup>-1</sup>. The applied treatments were: a) fresh cow manure, b) solid olive mill waste, and c) inorganic fertiliser as a control. Two successive crops (*B. vulgaris* and *B. maritima*) were grown and the soil was sampled before each planting and after each harvest over a 15 month period. The species studied behaved as metal indicator plants, as their concentrations of heavy metals (Zn, Cu, Pb, and Mn) in the aerial parts showed the superficial soil levels in all treatments. **Cow manure did not alter extractable concentrations of metals in the soil or their absorption by plants in comparison with the control.** On the contrary, solid olive mill waste favoured solubility of metals in soils and their accumulation in plants. The evolution of microbial biomass indicative parameters showed a beneficial effect of the organic amendments, reducing heavy metal stress on the microbial population. The amendments showed, in general, a beneficial effect on soil quality and fertility, while microbial biomass parameters were found to be useful indicators of the evolution of the remediation processes.*

*Key words: Bioremediation, phytostabilization, bioavailability, microbial activity ratios.*

## INTRODUCCIÓN

La actividad minera llevada a cabo en La Unión (Murcia, España) desde la época Romana ha transformado completamente el paisaje de la zona y de las áreas adyacentes (24,55 km<sup>2</sup>) debido a la acumulación de residuos mineros. El transporte de partículas finas por el viento ha provocado la contaminación de suelos agrícolas por metales pesados en áreas cercanas. Es importante establecer la especiación, movilidad, comportamiento y biogeoquímica de los contaminantes en antiguas zonas metalúrgicas donde ha habido flujo de contaminantes durante largos periodos de tiempo (Venditti *et al.* 2000). La transferencia de metales a la cadena trófica es un riesgo reconocido, y para reducirlo, la Unión Europea ha establecido límites de contaminantes en productos alimenticios, incluidos los metales Cd y Pb (Comisión de las Comunidades Europeas 2006).

Los suelos contaminados por metales pesados asociados a actividades mineras normalmente carecen de una estructura y aireación apropiadas, tienen baja fertilidad y bajo contenido en materia orgánica lo cual puede conducir a escasa biomasa microbiana en estos suelos (Clemente *et al.* 2006a), dificultando el crecimiento de plantas. En los últimos años se han desarrollado estrategias de fitorremediación o fitorrecuperación de suelos contaminados con metales pesados (Salt *et al.* 1998) basadas en el uso de plantas, junto con enmiendas del suelo y prácticas agronómicas, para la recuperación de dichos suelos. Por ejemplo, se han combinado plantas tolerantes adaptadas a las condiciones edafoclimáticas y enmiendas para mejorar las condiciones del suelo en la recuperación de suelos contaminados.

La materia orgánica del suelo (MOS) ha sido de especial interés en estudios de retención de metales pesados en suelos, debido a la tendencia de los metales de transición a formar complejos estables con ligandos orgánicos (Chen 1996). Las diferentes enmiendas orgánicas que han sido empleadas para la biorremediación de suelos contaminados con metales pesados incluyen materiales usados comúnmente en agricultura, como lodos de depuradora, estiércoles animales y turba (Luo y Christie 1998; Ye *et al.* 1999; Clemente *et al.* 2003; Walker *et al.* 2003 y 2004). Estos materiales no sólo mejoran la fertilidad del suelo y aumentan la producción vegetal, sino que también modifican la disponibilidad de los metales pesados. Los residuos frescos (como los estiércoles de animales) son ricos en compuestos orgánicos solubles que pueden incrementar la solubilidad de los metales poco después de su adición al suelo mediante la formación de complejos organometálicos solubles (Almås *et al.* 1999). El alperujo es el residuo producido durante la extracción de aceite de oliva por el sistema de centrifugación de dos fases (Albuquerque *et al.* 2004). Se genera en cantidades muy grandes y su uso como enmienda orgánica para la recuperación de suelos significaría una gestión integrada para su eliminación, aportando un valor añadido a este residuo (Romero *et al.* 2005). Su elevada concentración de polifenoles y su naturaleza ácida podrían aumentar la solubilidad de los metales en el suelo (Romero *et al.* 2005) y, por tanto, facilitar la absorción de estos por las plantas cuando se use como enmienda del suelo. Los fenoles solubles pueden quelatar metales pesados manteniéndolos en formas solubles e influir fuertemente en los procesos redox del suelo (McBride 1987; Nogales *et al.* 1997).

Los parámetros de la biomasa microbiana se han usado ampliamente para establecer la calidad del suelo y el grado de recuperación en suelos degradados y/o contaminados (Pérez de Mora *et al.* 2005; Clemente *et al.* 2006a). La población y la actividad microbiana del suelo se han propuesto como índices útiles de la salud del suelo (Pankhurst *et al.* 1995). Está generalmente aceptado que los metales pesados presentes en el suelo reducen la biomasa microbiana del mismo (Brookes and McGrath 1984; Chander *et al.* 1995), aunque la exposición a los metales puede también originar el desarrollo de poblaciones tolerantes a metales (Ellis *et al.* 2003). Los parámetros microbiológicos del suelo tienen un gran potencial como indicadores tempranos, sensibles, efectivos y de confianza en suelos afectados por residuos mineros (Liao *et al.* 2005). Por tanto, el estudio de relaciones microbianas en el suelo puede aportar información relevante para la evaluación de su recuperación (Pérez de Mora *et al.* 2006). Brookes (1995) sugirió que tanto el cociente entre la producción de CO<sub>2</sub> (respiración del suelo) y el C de la biomasa (índice de respiración específica de la biomasa), como el de C de la biomasa expresado en porcentaje del C orgánico edáfico (COT) podrían ser mejores indicadores de contaminación del suelo que medidas tanto de actividad como de biomasa microbiana por sí solas (Barajas-Aceves *et al.* 1999). La relación entre C

de la biomasa y el COT puede constituir un “control interno” en suelos del mismo tipo y bajo un manejo similar (Barajas-Aceves 2005).

En este trabajo se describe un experimento de 15 meses de duración de fitoestabilización para determinar la utilidad de enmiendas orgánicas en la recuperación de un suelo calizo contaminado con metales pesados en La Unión (Murcia, España).

El **objetivo** del experimento fue evaluar la utilidad del estiércol de vaca y del alperujo como enmiendas orgánicas en técnicas de fitorremediación de suelos contaminados por metales pesados. Para ello se estudiaron los efectos de las enmiendas orgánicas en la biodisponibilidad de metales (extractabilidad con *DTPA* y acumulación por las plantas), los parámetros de la biomasa microbiana, su evolución con el tiempo, y las relaciones de estos parámetros con las propiedades edáficas. Se seleccionaron dos especies de acelgas (*Beta vulgaris* L. y *B. maritima* L.) consideradas indicadoras de metales pesados (McGrath *et al.* 2000; Walker *et al.* 2003), por ser capaces de reflejar los cambios en la disponibilidad de los mismos debidos a las enmiendas utilizadas. Además las acelgas se destinan para consumo humano en la mayor parte de España.

## MATERIAL Y MÉTODOS

### *Diseño experimental*

La zona experimental está situada en un área agrícola cerca de la localidad de San Ginés de la Jara (Murcia; longitud O 00° 50' 50'', latitud N 37° 38' 45'', España); dista 3,2 km del Mar Menor y 2 km (hacia el Norte) de la antigua mina más cercana.

El suelo es calizo (15 % CaCO<sub>3</sub>) y posee textura franco-arcillosa, con 39,2% de arcilla, 27,4 % de limo y 33,4 % de arena, clasificado como *Xeric Torriorthent* (*Natural Resources Conservation Service* 1999). La fracción arcilla (<2µm) está formada principalmente por filosilicatos (47 %), la fracción más gruesa (arena) está compuesta por minerales de cuarzo (77-89 %), mientras que la hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se identificó en todas las fracciones del suelo (9-12 %). Las concentraciones de Zn y Pb en este suelo exceden ampliamente los límites establecidos por la U. E. para suelos agrícolas (Consejo de las Comunidades Europeas 1986; Tabla 1).

Se emplearon dos enmiendas orgánicas: Estiércol de vaca y alperujo. La concentración de metales pesados en los dos residuos fue muy inferior a los límites establecidos para el uso agrícola de *compost* y productos fertilizantes preparados a partir de residuos en España (Cd <0,7 mg Cd kg<sup>-1</sup>, Cu <70 mg Cu kg<sup>-1</sup>, Pb <45 mg Pb kg<sup>-1</sup> y Zn <200 mg Zn kg<sup>-1</sup>; B.O.E. 2005; Tabla 1).



**Tabla 1.** Características del suelo y las enmiendas orgánicas.

CARACTERÍSTICAS	Suelo	Estiércol de vaca	Alperujo
Conductividad eléctrica (dS m <sup>-1</sup> )	0,13	8,8	5,3
pH (H <sub>2</sub> O)	8,0	8,8	5,8
Capacidad de retención hídrica (%)	36,4	na	na
CaCO <sub>3</sub> (%)	15	na	na
Materia orgánica edáfica (g MOS kg <sup>-1</sup> )	6,3	815	934
COT (g C kg <sup>-1</sup> )	3,6	412	562
N total (g N kg <sup>-1</sup> )	0,51	28,6	15,3
C/N	7,1	14,4	36,7
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg N kg <sup>-1</sup> )	nd	583	30
P total (g P kg <sup>-1</sup> )	nd	9,5	1,5
Carbohidratos (g kg <sup>-1</sup> )	na	12,8	55,4
Polifenoles (g kg <sup>-1</sup> )	na	0,06	28,5
<b>Metales (totales)</b>			
Fe (mg Fe g <sup>-1</sup> )	121	0,43	0,40
Mn (mg Mn kg <sup>-1</sup> )	5340	13	41
Pb (mg Pb kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	3235	9,0	9,0
Cu (mg Cu kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	39	26	15
Cd (mg Cd kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	3,0	<0,5	<0,5
Zn (mg Zn kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	2706	12	2,0

Notas: Límites de la Unión Europea (mg kg<sup>-1</sup>) para suelos agrícolas (pH 6,0 y 7,0): Cd 1,0 y 3,0; Cu 50 y 140; Pb 50 y 300; Zn 150 y 300 (respectivamente) (Consejo de las Comunidades Europeas (1986); nd: No determinado; na: No aplicable.

La zona de experimentación se dividió en 12 parcelas de 6 m<sup>2</sup> cada una, se establecieron los tres tratamientos con tres repeticiones cada uno, con una distribución aleatoria y dejando una distancia de 0,5 m entre parcelas. Los tratamientos fueron: 200 kg ha<sup>-1</sup> de fertilizante mineral comercial (15:15:15 N:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:K<sub>2</sub>O) como control interno, estiércol de vaca (53 Mg peso fresco ha<sup>-1</sup>), y alperujo (51 Mg peso fresco ha<sup>-1</sup>). Las dos enmiendas orgánicas aportaron 15 Mg materia orgánica ha<sup>-1</sup>; el abono orgánico se aplicó al suelo un mes y medio antes de plantar el primer cultivo, mientras que la fertilización inorgánica se añadió en el momento del trasplante. Para compensar

la menor concentración de N total en el alperujo en comparación con el estiércol (Tabla 1) se añadieron 179 g de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (equivalente a 298 kg N  $\text{ha}^{-1}$ ) a cada una de las parcelas tratadas con el alperujo 20 días después de trasplantar el primer cultivo.

Dos especies de acelgas (común *B. vulgaris* L. y silvestre *B. marítima* L.) se cultivaron consecutivamente.

Un mes y medio después de la adición de las enmiendas orgánicas se plantaron plántulas de acelga con tamaño uniforme procedentes de semillero (*B. vulgaris* L. var. *Nomonta*, 48 en cada parcela) y se dejaron crecer durante tres meses hasta su recolección. Las plantas se regaron periódicamente con agua durante la temporada de crecimiento. El suelo se dejó sin cultivar cerca de 7 meses durante el verano hasta que llegaron las primeras lluvias de otoño. Para el segundo cultivo se recogieron semillas de *B. marítima* de un sitio no contaminado y se sembraron a razón de 300 semillas por  $\text{m}^2$  (1800 semillas por parcela). En esta ocasión las plantas no recibieron agua de riego (sólo agua de lluvia), creciendo bajo condiciones naturales. Las plantas se recogieron a los 5 meses, cosechando todas las hojas y dejando las plantas con flores para la producción de semillas.

En los dos cultivos las plantas se lavaron abundantemente con agua destilada, se determinaron los pesos fresco y seco (60 °C, durante una semana) y se molieron en un molinillo eléctrico antes de su análisis.

El suelo se muestreó 4 veces en cada subparcela (al sembrar y recoger cada uno de los cultivos) para estudiar la evolución del suelo durante el experimento. Cada muestreo correspondió (respecto al momento de la adición de las enmiendas) a: muestreo 1: 1,5 meses; muestreo 2: 4,5 meses; muestreo 3: 11,0 meses; y muestreo 4: 16,5 meses.

Se tomaron muestras compuestas de suelo mezclando 6 submuestras (de 6 puntos) dentro de cada parcela a una profundidad edáfica de 0-20 cm. Cada muestra de suelo se dividió en dos fracciones; una de las cuales se tamizó inmediatamente a <2 mm y se guardó sin secar a <5 °C para la determinación de la biomasa microbiana, mientras que la otra fracción se secó al aire y se tamizó a <2 mm para su análisis químico.

La evolución del pH, COT y concentraciones de metales (Zn, Cu, Mn, Fe, Pb y Cd) disponibles para las plantas en el suelo se siguieron durante el estudio.

### *Métodos analítico*

El pH se determinó en pasta saturada y en suspensión acuosa 1:10 (p/v) para suelos y residuos orgánicos respectivamente. Las concentraciones pseudo-totales de metales pesados (Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn) se determinaron por espectrometría de absorción atómica (AAS) tras digestión en una mezcla de ácidos nítrico y perclórico (2:1). La concentración de metales (Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn) disponibles en el suelo se determinó tras la extracción con ácido

dietilentriaminopentaacético (DTPA) 5 mM + CaCl<sub>2</sub> 10 mM + trietanolamina 100 mM (a pH 7,3; Lindsay y Norvell 1978).

El COT y N total edáfico (Nt) y el COT y Nt de los residuos orgánicos se midieron en un microanalizador elemental. La composición mineralógica y los análisis generales del suelo y los residuos orgánicos se realizaron según métodos normalizados (Clemente *et al.* 2007a).

El C de la biomasa microbiana (B<sub>C</sub>) se determinó por el método de fumigación-extracción (Vance *et al.* 1987) en un analizador TOC y calculado de acuerdo a Wu *et al.* (1990). El N de la biomasa microbiana (B<sub>NIN</sub>) se calculó como diferencia entre el N reactivo a la ninhidrina en extractos de suelo fumigado y no fumigado (Joergensen y Brookes 1990). La respiración del suelo se calculó como la cantidad de C-CO<sub>2</sub> emitido durante 10 días de incubación. Para ello una cantidad de suelo equivalente a 10 g de peso seco se colocó en un bote de incubación de 250 mL, se ajustó la humedad al 50 % de su capacidad de retención hídrica y se colocó un vial con 10 mL de NaOH 0,2 ó 0,1 M dentro del bote de incubación para retener el CO<sub>2</sub> desprendido. Después de 10 días los viales se valoraron con HCl 0,1 M en presencia de exceso de BaCl<sub>2</sub>. Los suelos se incubaron por triplicado usando botes vacíos como blancos.

Los análisis químicos se realizaron al menos por duplicado y las determinaciones de biomasa microbiana por triplicado.

### Análisis estadístico

Se realizó un análisis factorial (o de componentes principales) al considerarse la técnica multivariable adecuada para la reducción del número de variables y la detección de estructuras en las relaciones entre variables, con datos correspondientes a los cultivos de *B. vulgaris* y *B. maritima*.

Los distintos análisis estadísticos se realizaron usando el programa SPSS 13.0 (SPSS Inc.). Los datos se sometieron a un ANOVA y las diferencias entre las medias se determinaron usando el *test* de Waller-Duncan a  $P < 0,05$ . La normalidad y homogeneidad de las varianzas se determinaron con los tests de Saphiro-Wilk y Levene respectivamente, antes del ANOVA. Con el fin de obtener información adicional respecto a las relaciones, comportamiento y origen de la contaminación se llevó a cabo un análisis factorial, usando la rotación normalizada Varimax (Kleinbaum *et al.* 1988). El análisis factorial se realizó mediante la evaluación de componentes principales y reteniendo únicamente los autovalores mayores de 1,0 (criterio Kaiser); esta técnica permite una importante reducción en el número de variables y estructura las asociaciones entre las diferentes variables (Maíz *et al.* 2000). El análisis factorial crea nuevas variables (factores o componentes), cuyo número es considerablemente menor que el número de variables. En cada factor se eliminaron los valores menores que 0,5.

## RESULTADOS

### *Evolución de los suelos*

El pH del suelo sufrió inicialmente un ligero descenso debido a la adición de alperujo (8,0 y 7,4 en las parcelas control y con alperujo respectivamente en el primer muestreo; Tabla 2) a causa del carácter ácido de este residuo. Sin embargo, no se encontraron diferencias significativas en el resto de muestreos.

Las enmiendas orgánicas condujeron a un aumento inicial en la concentración del COT respecto al control, especialmente en las parcelas con alperujo (Tabla 2).

El alperujo al inicio aumentó significativamente la disponibilidad de Fe y Mn (Tabla 2) debido al descenso de pH observado. La presencia de compuestos fenólicos solubles en el alperujo (Tabla 1) pudo facilitar la solubilización de Cu por quelatación, como se observó en el ligero aumento de Cu extraíble con DTPA en los dos primeros muestreos (Tabla 2). Por otro lado, la concentración de Mn disponible fue significativamente mayor en el tratamiento con alperujo que en el control o el tratamiento con estiércol de vaca en todos los muestreos, aunque los valores de pH no fueran diferentes del control (Tabla 2). La extractabilidad de Zn y Pb no se vio afectada de forma significativa por ningún tratamiento (Tabla 2).

### *Acumulación de metales y rendimiento de las plantas*

El crecimiento de *B. vulgaris* disminuyó en el orden: Estiércol (15,66 Mg MF ha<sup>-1</sup>) > Control (10,62 Mg MF ha<sup>-1</sup>) > Alperujo (1,54 Mg MF ha<sup>-1</sup>).

El estiércol de vaca disminuyó significativamente las concentraciones de Fe en las plantas con respecto al control, sin efecto en los metales pesados (Fig. 1). El alperujo, sin embargo, aumentó la concentración de Mn, Zn, Cu y Pb en *B. vulgaris* (Fig. 1), indicando una mayor disponibilidad de metales en este tratamiento que provocó fitotoxicidad y muy escasa biomasa de planta. El exceso de Mn disponible en el suelo tratado con alperujo pudo causar antagonismo entre Fe y Mn en las plantas (Kabata-Pendias 2001). Las concentraciones de Cu en *B. vulgaris* fueron más bajas que los valores tóxicos (20 mg Cu kg<sup>-1</sup>; Kabata-Pendias 2001). Sin embargo, los niveles de Zn encontrados en las plantas de parcelas con alperujo pueden ser considerados tóxicos (100-400 mg Zn kg<sup>-1</sup>; Kabata-Pendias 2001).

*B. maritima* no creció adecuadamente en las parcelas control, ni tampoco en las tratadas con alperujo, dando unos rendimientos muy bajos de biomasa de planta que disminuyen siguiendo el orden: Estiércol (1032 kg MF ha<sup>-1</sup>) >>> Alperujo (43 kg MF ha<sup>-1</sup>) ≈ Control (42 kg MF ha<sup>-1</sup>). Esta especie no fue capaz de adaptarse al suelo en las condiciones del experimento, que pretendía reflejar una situación real (plantación mediante semillas y sin riego artificial).

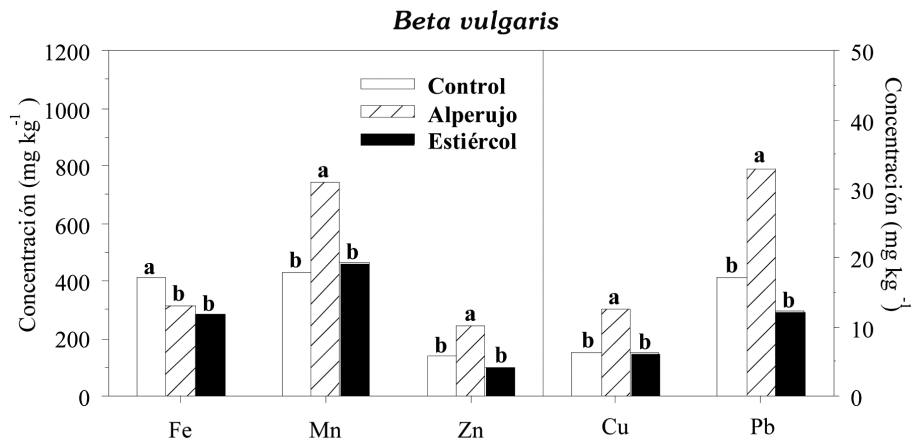
**Tabla 2.** Valores de pH edáfico, C orgánico total (COT) y concentración de metales extraíbles con DTPA en suelos a diferentes tiempos de muestreos (valores medios  $\pm$  desviación estándar).

TIEMPO (mes)	Tratamientos	pH suelo	COT	Fe	Mn	Pb	Zn	Cu
		(H <sub>2</sub> O)	(mg C g <sup>-1</sup> )	(mg Fe kg <sup>-1</sup> )	(mg Mn kg <sup>-1</sup> )	(mg Pb kg <sup>-1</sup> )	(mg Zn kg <sup>-1</sup> )	(mg Cu kg <sup>-1</sup> )
Muestreo 1	Control	8,0 $\pm$ 0,0a	4,3 $\pm$ 1,2b	4,3 $\pm$ 1,0b	18 $\pm$ 4c	228 $\pm$ 16	15 $\pm$ 6	0,9 $\pm$ 0,1b
Mes 1,5	Alperujo	7,4 $\pm$ 0,1c	10,6 $\pm$ 2,4a	6,0 $\pm$ 0,5a	181 $\pm$ 8a	260 $\pm$ 17	18 $\pm$ 5	1,3 $\pm$ 0,1a
	Estiércol	7,7 $\pm$ 0,0b	7,7 $\pm$ 1,4ab	3,4 $\pm$ 0,2b	33 $\pm$ 3b	235 $\pm$ 22	14 $\pm$ 3	0,9 $\pm$ 0,1b
	ANOVA	**	*	**	***	ns	ns	**
Muestreo 2	Control	7,7 $\pm$ 0,1	3,2 $\pm$ 0,9b	4,7 $\pm$ 0,7	24 $\pm$ 4b	244 $\pm$ 12	14 $\pm$ 4	1,0 $\pm$ 0,1b
Mes 4,5	Alperujo	7,6 $\pm$ 0,1	11,2 $\pm$ 2,8a	4,3 $\pm$ 0,4	75 $\pm$ 10a	277 $\pm$ 15	18 $\pm$ 2	1,2 $\pm$ 0,1a
	Estiércol	7,7 $\pm$ 0,0	4,5 $\pm$ 1,2b	3,5 $\pm$ 0,3	36 $\pm$ 4b	258 $\pm$ 13	17 $\pm$ 2	1,1 $\pm$ 0,0b
	ANOVA*	ns	**	ns	***	ns	ns	**
Muestreo 3	Control	8,1 $\pm$ 0,0	5,1 $\pm$ 0,6b	2,7 $\pm$ 0,3	7,0 $\pm$ 4,6c	210 $\pm$ 8	9,0 $\pm$ 2,1	0,8 $\pm$ 0,0
Mes 11,0	Alperujo	8,0 $\pm$ 0,1	11,5 $\pm$ 1,8a	2,6 $\pm$ 0,1	23 $\pm$ 2a	237 $\pm$ 23	11 $\pm$ 2	1,0 $\pm$ 0,1
	Estiércol	7,9 $\pm$ 0,1	6,9 $\pm$ 0,6b	2,6 $\pm$ 0,5	16 $\pm$ 0b	236 $\pm$ 10	11 $\pm$ 2	0,9 $\pm$ 0,1
	ANOVA	ns	**	ns	**	ns	ns	ns
Muestreo 4	Control	7,9 $\pm$ 0,0	4,8 $\pm$ 1,2b	4,0 $\pm$ 0,2	13 $\pm$ 2b	217 $\pm$ 14	11 $\pm$ 4	1,0 $\pm$ 0,1
Mes 16,5	Alperujo	7,8 $\pm$ 0,0	11,5 $\pm$ 2,2a	4,2 $\pm$ 0,4	37 $\pm$ 5a	241 $\pm$ 3	14 $\pm$ 2	1,2 $\pm$ 0,1
	Estiércol	7,9 $\pm$ 0,1	7,1 $\pm$ 1,6b	3,8 $\pm$ 0,2	18 $\pm$ 2b	243 $\pm$ 20	13 $\pm$ 2	1,1 $\pm$ 0,1
	ANOVA	ns	**	ns	***	ns	ns	ns
ANOVA	Tiempo	****	ns	****	*	***	***	**
	T x T	****	****	****	****	***	ns	****

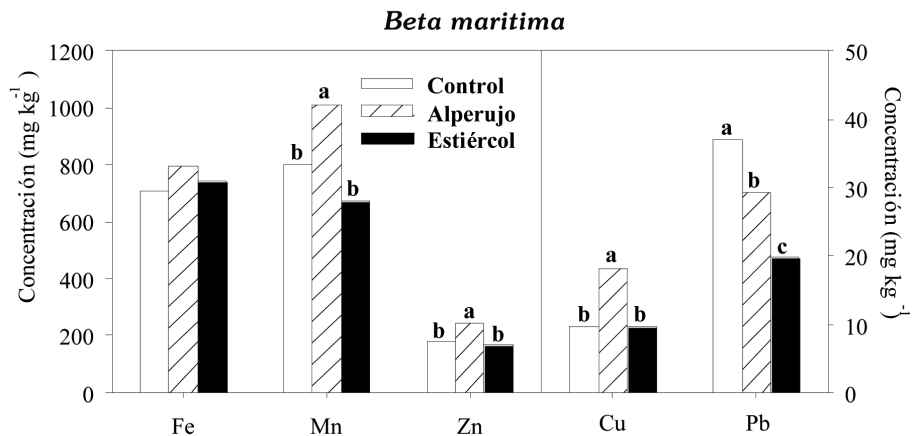
Notas: ns, \*, \*\* y \*\*\* indican no significativo y significativo a  $P < 0,05$ ,  $0,01$  y  $0,001$  respectivamente. Valores medios seguidos de la misma letra en una columna no difieren significativamente según el test de Waller-Duncan a  $P < 0,05$ .

Las concentraciones de metales en *B. maritima* fueron ligeramente mayores que las encontradas en *B. vulgaris* (Fig. 2). El tratamiento con alperujo ocasionó una acumulación significativamente mayor de Mn, Zn y Cu que el resto de tratamientos, mientras que el estiércol de vaca llevó a las concentraciones más bajas de Pb en hojas de *B. maritima* (Fig. 2).

Las dos especies, a pesar de pertenecer al mismo género, mostraron un comportamiento diferente respecto a la acumulación de Pb en sus hojas.



**Figura 1.** Concentración de metales pesados en las plantas de *Beta vulgaris* en los diferentes tratamientos (peso seco; n = 3). Barras con la misma letra no difieren significativamente según el test de Waller-Duncan ( $P < 0,05$ ).



**Figura 2.** Concentración de metales pesados en las plantas de *Beta maritima* en los diferentes tratamientos (peso seco; n = 3). Barras con la misma letra no difieren significativamente según el test de Waller-Duncan ( $P < 0,05$ ).

### Parámetros de la biomasa microbiana del suelo

Los tratamientos orgánicos aumentaron el C de biomasa microbiana ( $B_C$ ) en el primer muestreo siguiendo el orden: Estiércol > Alperujo > Control (Tabla 3).

A lo largo del experimento los valores de  $B_C$  aumentaron en las parcelas tratadas con alperujo mientras que disminuyó en las parcelas con estiércol. Ambos permanecieron significativamente más altos que en el control en el último muestreo, pero esta vez siguiendo el orden: Alperujo > Estiércol > Control. En las parcelas control (donde no se añadió enmienda orgánica) el  $B_C$  también aumentó a lo largo del experimento debido al laboreo y al cultivo de las plantas. El  $N_{NIN}$  siguió el mismo patrón que el  $B_C$  (Tabla 3).

**Tabla 3.** Parámetros de la biomasa microbiana en los suelos a diferentes tiempos de muestreos (referido a peso seco; valores medios  $\pm$  desviación estándar).

Tratamientos		$B_C$ (mg C kg <sup>-1</sup> )	$B_{NIN}$ (mg N kg <sup>-1</sup> )	C-CO <sub>2</sub> (mg C kg <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	C-CO <sub>2</sub> / $B_C$ (mg C g <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	$B_C$ /COT (%)
Muestreo 1	<b>Control</b>	7,4 $\pm$ 12,8b	3,1 $\pm$ 1,5b	13 $\pm$ 1	570 $\pm$ 50a	0,2 $\pm$ 0,4b
Mes 1,5	<b>Alperujo</b>	192 $\pm$ 70ab	8,5 $\pm$ 5,3b	41 $\pm$ 23	256 $\pm$ 320b	2,0 $\pm$ 0,9b
	<b>Estiércol</b>	579 $\pm$ 327a	59 $\pm$ 39a	60 $\pm$ 37	100 $\pm$ 88b	7,8 $\pm$ 0,4a
	ANOVA	*	*	ns	**	*
Muestreo 2	<b>Control</b>	28 $\pm$ 16c	6,4 $\pm$ 3,9b	13 $\pm$ 2b	568 $\pm$ 55a	1,0 $\pm$ 0,4b
Mes 4,5	<b>Alperujo</b>	282 $\pm$ 58a	18 $\pm$ 3a	40 $\pm$ 7a	143 $\pm$ 18b	2,6 $\pm$ 1,3ab
	<b>Estiércol</b>	153 $\pm$ 22b	4,3 $\pm$ 1,1b	19 $\pm$ 4b	124 $\pm$ 6b	3,9 $\pm$ 0,9a
	ANOVA	**	**	**	*	*
Muestreo 3	<b>Control</b>	48 $\pm$ 21c	2,6 $\pm$ 0,9b	10 $\pm$ 1c	225 $\pm$ 4a	1,0 $\pm$ 0,2c
Mes 11,0	<b>Alperujo</b>	248 $\pm$ 25a	13 $\pm$ 2a	23 $\pm$ 3a	94 $\pm$ 3b	2,2 $\pm$ 1,1b
	<b>Estiércol</b>	191 $\pm$ 9b	12 $\pm$ 4a	14 $\pm$ 1b	74 $\pm$ 12b	2,8 $\pm$ 4,3a
	ANOVA	***	**	***	*	***
Muestreo 4	<b>Control</b>	66 $\pm$ 22c	3,7 $\pm$ 2,2b	10 $\pm$ 0b	158 $\pm$ 19a	1,4 $\pm$ 0,6b
Mes 16,5	<b>Alperujo</b>	655 $\pm$ 107a	17 $\pm$ 2a	29 $\pm$ 3a	45 $\pm$ 4b	5,8 $\pm$ 0,2a
	<b>Estiércol</b>	195 $\pm$ 27b	7,5 $\pm$ 1,2b	13 $\pm$ 1b	68 $\pm$ 8b	2,8 $\pm$ 0,8b
	ANOVA	***	***	***	*	**
ANOVA	Tiempo	ns	ns	*	*	ns
	TxT	***	***	**	***	***

Notas: ns, \*, \*\* y \*\*\* indican no significativo y significativo a  $P < 0,05$ ,  $0,01$  y  $0,001$  respectivamente.

Valores medios seguidos de la misma letra para cada muestreo en una columna no difieren significativamente según el test de Waller-Duncan a  $P < 0,05$ .

Los muestreos se indican desde la fecha de incorporación de las enmiendas a los suelos.

B<sub>C</sub>: C de la biomasa microbiana; B<sub>NIN</sub>: N de la biomasa microbiana reactivo a ninhidrina; COT: C orgánico total.

El desprendimiento diario de C-CO<sub>2</sub> fue mayor en los suelos tratados con enmienda orgánica que en el control y, aunque disminuyó durante el experimento, fue significativamente mayor en las parcelas con alperujo tras 15 meses (Tabla 3).

El cociente metabólico (C-CO<sub>2</sub>/B<sub>C</sub>) disminuyó en todas las parcelas durante el experimento (Tabla 3), mostrando claramente un efecto significativo del proceso de recuperación.

La relación B<sub>C</sub>/COT fue significativamente mayor en los suelos con enmienda orgánica que en los controles y, como se observó para otros

**Tabla 4.** Matriz de componentes rotados para datos del Muestreo 1 y el cultivo de *B. vulgaris*.

	F1	F2	F3	F4
[Mn] <sub>B.vul</sub>	0,995			
[Cu] <sub>B.vul</sub>	0,977			
DTPA-Mn	0,957			
Peso fresco	-0,956			
[Zn] <sub>B.vul</sub>	0,953			
Peso seco	-0,937			
[K] <sub>B.vul</sub>	0,924			
[Pb] <sub>B.vul</sub>	0,866			
DTPA-Cu	0,823		0,518	
DTPA-Fe	0,742			
pH	-0,685	0,507		
B <sub>C</sub> /B <sub>NIN</sub>	0,659			
COT	0,644			
C-CO <sub>2</sub>		0,994		
B <sub>NIN</sub>		0,835		
B <sub>C</sub>		0,812		
B <sub>C</sub> /COT		0,761		
N-Total		0,748		
DTPA-Zn			0,940	
DTPA-Pb			0,843	
C-CO <sub>2</sub> /B <sub>C</sub>				0,911
[Fe] <sub>B.vul</sub>				0,878

Nota: Factores de carga menores de 0,5 eliminados.



parámetros, fue mayor en las parcelas con estiércol en el primer muestreo pero mayor en las parcelas con alperujo en el último muestreo (Tabla 3). En parcelas tratadas con alperujo se observó un aumento significativo de esta relación en el último muestreo.

Los valores de la relación  $B_C/B_{NIN}$  fueron también muy variables, encontrando diferencias significativas sólo en el segundo muestreo (5,4b, 16,1b, y 32,2a para parcelas control, con alperujo, y con estiércol respectivamente;  $P < 0.01$ ). Esta relación aumentó significativamente con el tiempo en las muestras control y tratadas con estiércol (datos no mostrados).

El análisis factorial del conjunto de datos correspondientes al cultivo de *B. vulgaris* permitió obtener las relaciones más relevantes entre los distintos parámetros analizados (Tabla 4). El primer factor describe la toxicidad del suelo, ya que relaciona positivamente las concentraciones de los metales en las plantas con las extraíbles en DTPA para Mn, Cu y Fe, con el COT y con la relación  $B_C/B_{NIN}$  y negativamente con el pH y el peso fresco y seco de las plantas. El segundo factor agrupa la mayoría de los diferentes parámetros relacionados con la biomasa microbiana, por lo que se podría considerar como el factor de la biomasa y actividad microbiana, afectado por el pH edáfico.

El primer factor obtenido con los datos correspondientes al cultivo de *B. maritima* (Tabla 5) asocia de nuevo las concentraciones de metal en las plantas con las extraíbles con DTPA para Mn y Cu, y con la respiración del suelo, COT y  $B_C$  (factor de toxicidad). El segundo factor asoció de forma positiva el  $B_C$  y  $B_{NIN}$  con el COT, el Nt, las concentraciones de Zn y Pb extraíbles con DTPA, y negativamente con la relación  $C-CO_2/B_C$ , mostrando una inesperada asociación entre el contenido en biomasa microbiana y la disponibilidad de metales. El tercer factor asocia los pesos fresco y seco de planta con la relación  $B_C/COT$  y negativamente con la relación  $C-CO_2/B_C$ , pH edáfico y la concentración de Pb en planta, pudiéndose definir como un factor de rendimiento afectado por el pH edáfico y asociado a las relaciones de calidad del suelo.

## DISCUSIÓN

### *Efectos en las plantas*

Se encontraron elevadas concentraciones de Mn en las plantas en todos los tratamientos; concentraciones superiores a  $60 \text{ mg Mn kg}^{-1}$  se pueden considerar altas y un síntoma de toxicidad por Mn (Poschenrieder y Barceló 1981). En las plantas de *B. vulgaris* la relación Mn/Fe aumentó en el orden: Control (1,05) < Estiércol (1,62) < Alperujo (2,34). Poschenrieder y Barceló (1981) encontraron que la relación Mn/Fe en *Phaseous vulgaris* aumentó de 0,3-1,4 (control) a valores superiores de 6,0 (con exceso de

Mn) en cultivo hidropónico. En *B. marítima* la relación Mn/Fe aumentó en los tratamientos según el orden: Estiércol (0,91) < Control (1,12) < Alperujo (1,28), mostrando un descenso en la toxicidad de Mn cuando se comparan con los datos de *B. vulgaris*. De hecho la concentración de Mn extraíble con DTPA en el suelo tratado con alperujo disminuyó a lo largo del experimento, evitando un exceso de este elemento en el segundo cultivo. Piotrowska *et al.* (2006) también describieron una reducción de la fitotoxicidad del suelo con el tiempo de incubación (42 días) después de la adición de alpechín.

**Tabla 5.** Matriz de componentes rotados para datos del Muestreo 3 y el cultivo de *B. marítima*.

	F1	F2	F3	F4	F5
[Zn] <sub>B.mar</sub>	0,888				
DTPA-Cu	0,84				
[Mn] <sub>B.mar</sub>	0,834				
C-CO <sub>2</sub>	0,83				
[Cu] <sub>B.mar</sub>	0,819				
COT	0,805	0,535			
DTPA-Mn	0,799				
B <sub>C</sub>	0,651	0,605			
DTPA-Zn		0,905			
DTPA-Pb		0,871			
B <sub>NIN</sub>		0,736			
N-Total		0,713			
C-CO <sub>2</sub> /B <sub>C</sub>		-0,676	-0,574		
[K] <sub>B.mar</sub>		0,585			
Peso seco			0,934		
Peso fresco			0,918		
[Pb] <sub>B.mar</sub>			-0,909		
B <sub>C</sub> /COT			0,83		
DTPA-Fe				-0,907	
B <sub>C</sub> /B <sub>NIN</sub>				0,829	
pH			-0,542	0,55	
[Fe] <sub>B.mar</sub>					0,929

Nota: Factores de carga menores de 0,5 eliminados.

Las concentraciones de Mn y Zn en las dos especies y en los tres tratamientos (excepto en *B. vulgaris* con estiércol) estuvieron por encima del umbral de los micronutrientes permitidos en alimentación animal (70 mg Mn kg<sup>-1</sup> y 100 mg Zn kg<sup>-1</sup>; Georgievskii *et al.* 1982). La concentración de Cu en *B. maritima* en todos los tratamientos no sobrepasó el umbral para alimentación animal (<20 mg Cu kg<sup>-1</sup>).

Las concentraciones de Pb en ambas especies estuvieron por debajo del límite para alimentación animal de 50 mg Pb kg<sup>-1</sup> (Geeson *et al.* 1998). Sin embargo, cuando estos valores se expresan en base a peso fresco (*B. vulgaris*: 3,63 > 2,16 > 1,53 mg Pb kg<sup>-1</sup> en alperujo, control y estiércol, respectivamente; *B. maritima*: 5,05 > 3,88 > 2,35 mg Pb kg<sup>-1</sup> en control, alperujo y estiércol, respectivamente) se excede el límite establecido por la Unión Europea para hojas de vegetales para alimentación (0,3 mg Pb kg<sup>-1</sup>; Comisión de las Comunidades Europeas, 2006) en ambas especies. Todo ello indica que, aunque el uso de estiércol disminuye la concentración de metales en las plantas, aún existe un riesgo relevante de toxicidad para los animales si estas se usan para su alimentación.

### *Efectos sobre el suelo*

La acidificación inicial de las parcelas con alperujo concuerda con lo observado por otros autores que encontraron descensos de pH tras la adición de alpechín (Nogales *et al.* 1997; Piotrowska *et al.* 2006) u orujo de oliva (Romero *et al.* 2005) al suelo. De la Fuente *et al.* (2008) demostraron en este suelo que una disminución de pH no incrementa la solubilidad de los metales pesados, asociando los cambios causados por el alperujo (principalmente para Fe y Mn) a los efectos producidos en el potencial redox del suelo (Clemente *et al.* 2007a).

Se ha comprobado que la oxidación y polimerización de compuestos fenólicos se ve favorecida por la presencia de óxidos de Fe y Mn (Stone y Morgan 1984), ya que la superficie de los óxidos puede adsorber químicamente polifenoles y otros ácidos orgánicos. De este modo la oxidación de los compuestos fenólicos presentes (en elevadas concentraciones en el alperujo; Tabla 1) puede ser la responsable del aumento en la solubilidad del Fe y, en especial, del Mn en el suelo enmendado (de la Fuente *et al.* 2008). Esta oxidación aporta Fe<sup>2+</sup> y Mn<sup>2+</sup> a la disolución del suelo, siendo el Fe<sup>2+</sup> rápidamente oxidado por el O<sub>2</sub> a Fe<sup>3+</sup>, actuando el Fe como catalizador. Como la oxidación de Mn<sup>2+</sup> es bastante lenta, durante el proceso de oxidación se acumulan altas concentraciones de Mn<sup>2+</sup> soluble que permanece libre en el suelo (McBride 1987).

## Cambios de la biomasa microbiana del suelo

Los valores observados para el  $B_c$  en las parcelas estuvieron dentro del mismo intervalo que el observado previamente en suelos no contaminados con fertilización orgánica y/o inorgánica (Leita *et al.* 1999; Albiach *et al.* 2000), similares a su vez a los de suelos contaminados con metales pesados a causa del vertido ácido de un accidente minero tras distintos tratamientos de recuperación con enmiendas orgánicas (Pérez de Mora *et al.* 2005; Clemente *et al.* 2006a).

La diferente composición de las enmiendas conduce a diferentes patrones de mineralización en el *medio edáfico* (Bernal *et al.* 1998; Clemente *et al.* 2006b; Clemente *et al.* 2007b) y, por tanto, de biomasa microbiana. El estiércol contiene elevadas concentraciones de compuestos lábiles y fácilmente degradables, dando lugar a un rápido aumento de la biomasa microbiana edáfica poco después de su aplicación; por el contrario el alperujo contiene moléculas orgánicas menos lábiles. Además su alto contenido en compuestos fenólicos y grasas (Albuquerque *et al.* 2004) puede provocar toxicidad para la biomasa microbiana del suelo, dando lugar a una mineralización más lenta por los microorganismos edáficos (Clemente *et al.* 2007b). Con este mismo suelo de la Fuente *et al.* (2008) realizaron un experimento de mineralización encontrando que sólo el 14,8 % del COT del alperujo se mineralizó en el suelo tras 56 días, mientras que una media del 47 % del C orgánico de un estiércol de vaca se mineraliza en 30 días (Ajwa y Tabatabai 1994).

Los residuos de la aceituna son resistentes a la degradación por los microorganismos edáficos (Riffaldi *et al.* 1997) y Paredes *et al.* (1987) describieron el carácter antimicrobiano de los mismos. Ello puede causar la respuesta más lenta de la población microbiana al alperujo que al estiércol. Sin embargo en el último muestreo la biomasa microbiana fue significativamente mayor en las parcelas tratadas con alperujo, posiblemente como consecuencia de la degradación gradual de los compuestos más tóxicos de su materia orgánica, favoreciendo el desarrollo de los microorganismos del suelo.

En suelos altamente contaminados los microorganismos se encuentran normalmente bajo estrés y son menos eficientes en la utilización de COT, dando lugar a un mayor desprendimiento de  $CO_2$  por unidad de sustrato (Killham 1985). En el presente experimento las parcelas control mostraron una mayor demanda energética (mayor respiración específica) reflejando que la biomasa microbiana edáfica se encuentra bajo condiciones de estrés como consecuencia del contenido en metales del suelo y necesita gastar mayor energía para sobrevivir (Barajas-Aceves 2005).

El cociente metabólico ( $C-CO_2/B_c$ ) se ha propuesto como herramienta para cuantificar la salud del suelo en suelos contaminados con metales pesados (Brookes, 1995). Valores altos generalmente indican un alto estrés en la biomasa microbiana del suelo (Barajas-Acebes 2005). Los valores observados estuvieron dentro del mismo intervalo encontrado por Barajas-Aceves *et al.* (1999; 20-200  $mg\ C\ g^{-1}\ d^{-1}$ ) para suelos contaminados con Zn; sin embargo,

se encontraron valores extraordinariamente elevados en las parcelas control de los muestreos 1 y 2 (Tabla 3). No se encontraron correlaciones significativas entre esta relación y la extractabilidad de metales con *DTPA* ni con el contenido en metales de las plantas (Clemente *et al.* 2007b), pero la relación  $C-CO_2/B_C$  disminuyó significativamente con el tiempo, tanto en las parcelas control como en las tratadas con estiércol, tomándose esto como un síntoma de mejora de la salud del suelo. El análisis factorial con datos del cultivo de *B. maritima* confirmó dicha situación, ya que mostró una relación negativa entre el rendimiento de planta en las parcelas y  $C-CO_2/B_C$  (Tabla 5).

La relación  $B_C/COT$  se ha usado como un índice útil para la identificación de suelos contaminados con metales pesados (Brookes 1995) y puede ser una medida indicativa de los cambios sufridos por la materia orgánica del suelo (Insam y Merschack 1997). En el presente estudio los valores más bajos este parámetro bioquímico se detectaron en el suelo control sin enmienda orgánica en todos los muestreos (Tabla 3), lo que supone un síntoma claro de recuperación del suelo con las enmiendas. Chander y Brookes (1993) encontraron valores de  $B_C/COT$  de 1,5-1,6 % en suelos control o con un lodo no contaminado y de 0,4-0,7 % en suelos tratados con un lodo contaminado con metales pesados. Se observó un aumento significativo con el tiempo de la relación  $B_C/COT$  en las parcelas tratadas con alperujo, reflejando los cambios en el proceso de mineralización conforme la toxicidad de esta enmienda fue disminuyendo al ir degradándose sus compuestos fenólicos (Tabla 3). Li *et al.* (2005) encontraron que el estrés metálico llevó a relaciones relativamente bajas de  $B_C/COT$  y a una inhibición del cociente metabólico y de la velocidad de mineralización de C, provocando un aumento de C orgánico del suelo, estando acorde con los resultados del presente experimento.

Joergensen *et al.* (1995) sugirieron que un valor alto de la relación  $B_C/B_{NIN}$  se debe a un aumento de la proporción de hongos en los microorganismos del suelo. Dai *et al.* (2004) sugirieron que la composición de la comunidad microbiana variaba con un gradiente de concentraciones de metales, con hongos predominando en suelos contaminados y bacterias en suelos no contaminados (relativo a los valores observados para la relación  $B_C/B_{NIN}$ ). Esta relación apareció en el factor o componente 1 (asociado a la disponibilidad de metales y su toxicidad) en el análisis factorial realizado con los datos del cultivo de *B. vulgaris* (Tabla 4), indicando un efecto de la toxicidad de metales en la composición microbiana del suelo. Este parámetro mostró un aumento inicial en las parcelas tratadas con estiércol y más tardíamente en las tratadas con alperujo, lo que pone de manifiesto los cambios en la estructura de la población microbiana en estos suelos.

## CONCLUSIONES

Las concentraciones de metales en ambas especies de plantas (*Beta vulgaris* y *B. maritima*) superaron los límites establecidos para alimentación en seres humanos y animales de pastoreo, lo que implica un riesgo para la salud vinculado a la propagación de la contaminación procedente de explotaciones mineras a las zonas agrícolas.

Para el desarrollo de un programa de biorremediación el estiércol de vaca puede ser muy útil en estrategias de fitoestabilización, manteniendo la biodisponibilidad de metales y su absorción por las plantas en niveles controlados, mientras que mejora la producción de biomasa vegetal. El alperujo, sin embargo, debe ser tratado antes de su adición, o bien estabilizado previamente en el suelo durante varios meses antes de realizar la plantación, con el fin de evitar fitotoxicidad. La capacidad del alperujo para aumentar la solubilidad de metales es principalmente una consecuencia de los procesos de oxidación de los compuestos fenólicos que contiene, los cuales provocan la reducción de óxidos de Mn(IV) a Mn(II) favoreciendo la solubilidad de los metales asociados.

Aunque la adición de enmiendas orgánicas a suelos calizos contaminados con metales pesados puede mejorar la fertilidad del suelo, la respuesta de la población microbiana depende de la enmienda utilizada. El estiércol ayudó a reducir los síntomas de estrés permitiendo que la biomasa microbiana del suelo aumentara rápidamente y creando condiciones adecuadas para la fitorremediación de suelos contaminados con metales. Los parámetros de la biomasa microbiana fueron adecuados para seguir el progreso de los procesos de recuperación, complementando la determinación de la extractabilidad de metales en el suelo y la acumulación de metales por las plantas.

*Agradecimientos:* Esta investigación fue financiada por el Ministerio de Educación y Ciencia (CTM2004-06715-C02-02) y el Ministerio de Ciencia e Innovación (CTM2007-66401-C02-01); el segundo autor (C. de la Fuente) agradece la concesión de una Beca I3P Predoctoral del CSIC.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ajwa H.A. y M.A. Tabatabai. 1994. Decomposition of different organic materials in soils. *Biol. Fertil. Soils*, 18: 175-182.
- Albiach R., R. Canet, F. Pomares y F. Ingelmo. 2000. Microbial biomass content and enzymatic activities after the application of organic amendments to a horticultural soil. *Bioresour. Technol.*, 75: 43-48.
- Alburquerque J.A., J. González, D. García y J. Cegarra. 2004. Agrochemical characterisation of "alperujo", a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction. *Bioresour. Technol.*, 91: 195-200.

- Almås A., B.R. Singh y B. Salbu. 1999. Mobility of cadmium-109 and zinc-65 in soil influenced by equilibration time, temperature, and organic matter. *J. Environ. Qual.*, 28: 1742-1750.
- Barajas-Aceves M. 2005. Comparison of different microbial biomass and activity measurement methods in metal-contaminated soils. *Bioresour. Technol.*, 96: 1405-1414.
- Barajas-Aceves M., C. Grace, J. Ansorena, L. Dendooven y P.C. Brookes. 1999. Soil microbial biomass and organic C in a gradient of zinc concentrations in soils around a mine spoil tip. *Soil Biol. Biochem.*, 31: 867-876.
- Bernal M.P., M.A. Sánchez-Monedero, C. Paredes y A. Roig. 1998. Carbon mineralization from organic wastes at different composting stages during their incubation with soil. *Agric. Ecosys. Environ.*, 69: 175-189.
- Bhattacharyya P., K. Chakrabarti y A. Chakraborty. 2005. Microbial biomass and enzyme activities in submerged rice soil amended with municipal solid waste compost and decomposed cow manure. *Chemosphere*, 60: 310-318.
- Brookes P.C. 1995. The use of microbial parameters in monitoring soil pollution by heavy metals. *Biol. Fertil. Soils*, 19: 269-279.
- Brookes P.C. y S.P. McGrath. 1984. Effect of metal toxicity on the size of the soil microbial biomass. *J. Soil Sci.*, 35: 341-346.
- Chander K. y P.C. Brookes. 1993. Residual effects of zinc, copper and nickel in sewage sludge in microbial biomass in a sandy loam soil. *Soil Biol. Biochem.*, 25: 1231-1239.
- Chander K., P.C. Brookes y S.A. Harding. 1995. Microbial biomass dynamics following addition of metal-enriched sewage sludges to a sandy loam. *Soil Biol. Biochem.*, 27: 1409-1421.
- Chen Y. 1996. Organic matter reactions involving micronutrients in soils and their effect on plants. En: A. Piccolo (edt.). *Humic Substances in Terrestrial Ecosystems*. Elsevier, Amsterdam. Pp.: 507-530.
- Chen Y.X., Y.P. Wang, W.X. Wu, Q. Lin y S.G. Xue. 2006. Impacts of chelate-assisted phytoremediation on microbial community composition in the rhizosphere of a copper accumulator and non-accumulator. *Sci. Total Environ.*, 356: 247-255.
- Clemente R., C. de la Fuente, R. Moral y M.P. Bernal. 2007b. Changes in microbial biomass parameters of a heavy metal-contaminated calcareous soil during a field remediation experiment. *J. Environ. Qual.*, 36: 1137-1144.
- Clemente R., C. Paredes y M.P. Bernal. 2007a. A field experiment investigating the effects of olive husk and cow manure on heavy metal availability in a contaminated calcareous soil from Murcia (Spain). *Agric. Ecosyst. Environ.*, 118: 319-326.
- Clemente R., C. Almela y M.P. Bernal. 2006a. A remediation strategy based on active phytoremediation followed by natural attenuation in a soil contaminated by pyrite waste. *Environ. Pollut.*, 143: 397-406.
- Clemente R., A. Escolar y M.P. Bernal. 2006b. Heavy metals fractionation and organic matter mineralisation in contaminated calcareous soil amended with organic materials. *Bioresour. Technol.*, 97: 1894-1901.

- Clemente R., D.J. Walker, A. Roig y M.P. Bernal. 2003. Heavy metal bioavailability in a soil affected by mineral sulphides contamination following the mine spillage at Aznalcóllar (Spain). *Biodegradation*, 14: 199-205.
- Comisión de las Comunidades Europeas. 2006. Reglamento (CE) N° 1881/2006 de la Comisión (19 Diciembre 2006) por el que se fija el contenido máximo de determinados contaminantes en productos alimenticios. *Diario Oficial Comun. Eur.*, L364: 5-24.
- Consejo de las Comunidades Europeas. 1986. Directiva del Consejo (12 Junio 1986) relativa a la protección del medio ambiente y, en particular, de los suelos, en la utilización de lodos de depuradora en agricultura. *Diario Oficial Comun. Eur.*, L181: 6-12.
- Dai J., T. Becquer, J.H. Rouiller, G. Reversat, F.B. Reversat y P. Lavelle. 2004. Influence of heavy metals on C and N mineralization and microbial biomass in Zn-, Pb-, Cu-, and Cd-contaminated soils. *Appl. Soil Ecol.*, 25: 99-109.
- de la Fuente C., R. Clemente y M.P. Bernal. 2008. Changes in metal speciation and pH in olive processing waste and sulphur-treated contaminated soil. *Ecotox. Environ. Safe.*, 70: 207-215.
- Ellis R.J., P. Morgan, A.J. Weightman y J.C. Fry. 2003. Cultivation dependant and -independant approaches for determining bacterial diversity in heavy-metal contaminated soil. *Appl. Environ. Microbiol.*, 69: 3223-3230.
- Geeson N.A., P.W. Abrahams, M.P. Murphy y I. Thornton. 1998. Fluorine and metal enrichment of soils and pasture herbage in the old mining areas of Derbyshire, UK. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 68: 217-231.
- Georgievskii V.I., B.N. Annenkov y V.T. Samokhin. 1982. *Mineral Nutrition of Animals*. Butterworths, London. 475 pp.
- Insam H. y P. Merschack. 1997. Nitrogen leaching from forest soil cores after amending organic recycling products and fertilizers. *Waste Manag. Res.*, 15: 277-292.
- Joergensen R.G. y P.C. Brookes. 1990. Ninhydrin-reactive nitrogen measurements of microbial biomass in 0.5M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in soil extracts. *Soil Biol. Biochem.*, 22: 1023-1027.
- Joergensen R.G., T.H. Anderson y V. Wolters. 1995. Carbon and nitrogen relationships in the microbial biomass in soils of beech (*Fagus sylvatica* L.) forest. *Biol. Fertil. Soils*, 19: 141-147.
- Kabata-Pendias A. 2001. *Trace Elements in Soils and Plants*. 3<sup>a</sup>. edn. CRC Press LLC, Boca Raton (USA). 413 pp.
- Killham K. 1985. A physiological determination of the impact of environmental stress on the activity of microbial biomass. *Environ. Pollut.*, 38: 283-294.
- Kleinbaum D.G., L.L. Kupper y K.E. Muller. 1988. *Applied Regression Analysis and Other Multivariable Methods*. PWS-Kent Publ., Boston. 798 pp.
- Leita L., M. De Nobili, C. Mondini, G. Muhlbachova, L. Marchiol, G. Bragato y M. Contin. 1999. Influence of inorganic and organic fertilization on soil microbial biomass, metabolic quotient and heavy metal bioavailability. *Biol. Fertil. Soils*, 28: 371-376.



- Li Y.T., T. Becquer, C. Quantin, M. Benedetti, P. Lavelle y D. Jun. 2005. Microbial activity indices: sensitive soil quality indicators for trace metal stress. *Pedosphere*, 15: 409-416.
- Liao M., C.L. Chen y C.Y. Huang. 2005. Effect of heavy metals on soil microbial activity and diversity in a reclaimed mining wasteland of red soil area. *J. Environ. Sci. (China)*, 17: 832-837.
- Lindsay W.L. y W.A. Norvell. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42: 421-428.
- Luo Y.M. y P. Christie. 1998. Bioavailability of copper and zinc in soils treated with alkaline stabilized sewage sludges. *J. Environ. Qual.*, 27: 335-342.
- Maíz I., I. Arambarri, R. García y E. Millán. 2000. Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis. *Environ. Pollut.*, 110: 3-9.
- 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., F.J. Zhao, S.J. Dunham, A.R. Crosland y K. Coleman. 2000. Long-term changes in the extractability and bioavailability of zinc and cadmium after sludge application. *J. Environ. Qual.*, 29: 875-883.
- Natural Resources Conservation Service. 1999. *Soil Taxonomy. A Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys*. 2<sup>a</sup> edn. Agriculture Handbook, n° 436. Soil Survey Staff U.S.D.A., Washington D. C. 869 pp.
- Nogales R., F. Gallardo-Lara, E. Benítez, J. Soto, D. Hervás y A. Polo. 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.
- Pankhurst C.E., B.G. Hawke, H.J. McDonald, C.A. Kirkby, J.C. Buckerfield, P. Michelsen, K.A. O'Brien, V.V.S.R. Gupta y B.M. Doube. 1995. Evaluation of soil biological properties as potential bioindicators of soil health. *Aust. J. Exp. Agr.*, 35: 1015-1028.
- Paredes M.S., E. Moreno, A. Ramos-Comenzara y J. Martínez. 1987. Characteristics of soil after pollution with waste waters from olive oil extraction plants. *Chemosphere*, 16: 1557-1564.
- Pereira R., J.P. Sousa, R. Ribeiro y F. Goncalves. 2006. Microbial indicators in mine soils (S. Domingos Mine, Portugal). *Soil Sediment Contam.*, 15: 147-167.
- Pérez de Mora A., J.J. Ortega-Calvo, F. Cabrera y E. Madejón. 2005. Changes in enzyme activities and microbial biomass after "in situ" remediation of a heavy metal-contaminated soil. *Appl. Soil Ecol.*, 28: 125-137.
- Pérez de Mora A., P. Burgos, E. Madejón, F. Cabrera, P. Jaeckel y M. Schloter. 2006. Microbial community structure and function in a soil contaminated by heavy metals: effects of plant growth and different amendments. *Soil Biol. Biochem.*, 38: 327-341.
- Piotrowska A., G. Iamarino, M.A. Rao y L. Gianfreda. 2006. Short-term effects of olive mill waste water (OMW) on chemical and biochemical properties of a semiarid Mediterranean soil. *Soil Biol. Biochem.*, 38: 600-610.

- Poschenrieder C. y J. Barceló. 1981. Efectos tóxicos del manganeso sobre el crecimiento y metabolismo de *Phaseolus vulgaris*. II. Interacciones Fe/Mn. *Anal. Edafol. Agrobiol.*, 40: 927-934.
- Riffaldi R., R. Levi-Minzi, A. Saviozzi y G. Viti. 1997. Carbon mineralization potential of soils amended with sludge from olive processing. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 58: 30-37.
- Romero E., E. Benítez y R. Nogales. 2005. Suitability of wastes from olive-oil industry for initial reclamation of a Pb/Zn mine tailing. *Water Air Soil Pollut.*, 165: 153-165.
- Salt D.E., R.D. Smith y I. Raskin. 1998. Phytoremediation. *Ann. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.*, 49: 643-668.
- Stone A.T. y J.J. Morgan. 1984. Reduction and dissolution of manganese(III) and manganese(IV) oxides by organics. 1. Reaction with hydroquinone. *Environ. Sci. Technol.*, 18: 450-456.
- Vance E.D., P.C. Brookes y D.S. Jenkinson. 1987. An extraction method for measuring soil microbial biomass C. *Soil Biol. Biochem.*, 19: 689-696.
- Venditti D., S. Durécy y J. Berthelin. 2000. A multidisciplinary approach to assess history, environmental risks, and remediation feasibility of soils contaminated by metallurgical activities. Part A: Chemical and physical properties of metals and leaching ability. *Arch. Environ. Con. Tox.*, 38: 411-420.
- Walker D.J., R. Clemente y M.P. Bernal. 2004. Contrasting effects of manure and compost on soil pH, heavy metal availability and growth of *Chenopodium album* L. in a soil contaminated by pyritic mine waste. *Chemosphere*, 57: 215-224.
- Walker D.J., R. Clemente, A. Roig y M.P. Bernal. 2003. The effects of soil amendments on heavy metal bioavailability in two contaminated Mediterranean soils. *Environ. Pollut.*, 122: 303-312.
- Wu J., R.G. Joergensen, B. Pommerening, R. Chaussod y P.C. Brookes. 1990. Measurement of soil microbial biomass by fumigation-extraction: an automated procedure. *Soil Biol. Biochem.*, 22: 1167-1169.
- Ye Z.H., J.W.C. Wong, M.H. Wong, C.Y. Lan y A.J.M. Baker. 1999. Lime and pig manure as ameliorants for re-vegetating lead/zinc mine tailings: a greenhouse study. *Bioresour. Technol.*, 69: 35-43.

## DESCONTAMINACIÓN DE MEDIOS ACUOSOS QUE CONTIENEN PLOMO MEDIANTE EL USO DE RESIDUOS AGRÍCOLAS

Mónica Calero de Hoces<sup>1</sup>, M.<sup>a</sup> Ángeles Martín Lara<sup>1</sup>,  
Gabriel Blázquez García<sup>1</sup>, Iván Leandro Rodríguez Rico<sup>2</sup>  
e Inés de la Caridad Alomá Vicente<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada, (España). <mcalero@ugr.es>, <marianml@ugr.es>, <gblazque@ugr.es>. <sup>2</sup>Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas (Cuba)

**Resumen:** En el presente trabajo se ha investigado la descontaminación de medios acuosos que contienen Pb (II) usando tres residuos agrícolas: a) huesos de aceituna; b) poda del olivo; y c) bagazo de la caña de azúcar. Se han llevado a cabo experimentos para contrastar la potencialidad de cada uno de los residuos propuestos como adsorbentes de dichos iones metálicos. La interacción de los cationes de plomo con los sitios de unión de la biomasa es muy sensible a los valores de pH, ya que éste afecta a la solubilidad del Pb y a la activación de los grupos funcionales en los residuos utilizados como adsorbentes. Los experimentos mostraron que el rango óptimo de pH se encontraba entre 4,0 y 6,0. La evaluación del efecto del tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio mostró que el proceso es rápido, ya que a los 15 min de operación ya se ha eliminó, al menos, el 75 % del Pb presente en la disolución con los tres residuos y el equilibrio se alcanzó antes de 120 min tras el inicio de la operación. Del estudio de la cinética del proceso se concluyó que el proceso responde a una cinética de pseudo-segundo orden, lo cual está de acuerdo con muchos autores que estudiaron la cinética de sorción de iones metálicos divalentes utilizando diferentes materiales. Finalmente los datos de equilibrio se procesaron con la ayuda de la ecuación de Langmuir. La máxima capacidad de biosorción de Pb(II) ( $q$  máximo) fue de, respectivamente, 6,4, 22,8 y 6,4 mg Pb g<sup>-1</sup> para huesos de aceituna, residuos de poda de olivos y bagazo.

*Palabras clave:* Biosorción, Metales pesados, Biomasa residual, Cinética, Equilibrio.

### ***Decontamination of aqueous media containing lead by using agricultural waste***

**Abstract:** *The present work investigated the decontamination of aqueous media containing Pb (II) using three agricultural wastes, olive stone, olive tree pruning and bagasse from sugar cane. It has been carried out the relevant experiments to compare the potential of each one of the proposed waste such as adsorbent of metal ions. The interaction of lead cations to the binding sites of the biomass is very sensitive to pH values as*

*it affects the solubility of lead and the activation of the functional groups presented in the residues used as adsorbents. The experiments showed that the optimum pH range was between 4 and 6. The evaluation of the effect of contact time required to achieve equilibrium showed that the process is fast, as the 15 minutes of operation at least 75 % of lead present in the solution was removed by the three wastes and equilibrium is reached in 120 minutes of the start of the operation. From kinetic study, it was concluded that the process responds to a pseudo-second kinetic order, which is in agreement with many authors who have studied the kinetics of sorption of divalent metal ions using different materials. Finally, data of equilibrium were processed using the Langmuir equation. The maximum biosorption capacity for Pb(II) ( $q_{max}$ ) was 6,4, 22,8, and 6,4 mg Pb g<sup>-1</sup> for olive stone, olive-tree pruning residues, and sugar-cane bagasse, respectively.*

*Key words: Biosorption, heavy metals, residual biomass, kinetics, equilibrium.*

## INTRODUCCIÓN

El interés de las sociedades occidentales por las cuestiones ambientales es un fenómeno característico de la segunda mitad del siglo xx, aunque los problemas de degradación ambiental tengan su origen desde mucho antes. En realidad la contaminación es tan antigua como el hombre; la alteración de los cursos de agua, el deterioro del suelo o las emisiones de gases contaminantes son parte del legado dejado por los pueblos prehistóricos, sobre todo después de la invención del fuego (Pérez Cebada 2001).

A partir de la Revolución Industrial la producción de metales pesados aumentó de forma exponencial. Los metales pesados se convierten en un tema actual tanto en el campo ambiental como en el de salud pública. Los daños que causan son tan severos y, en ocasiones, tan ausentes de síntomas que las autoridades ambientales y de salud de todo el mundo ponen especial atención en minimizar la exposición de la población (en particular de la población infantil) a estos elementos tóxicos.

Desafortunadamente, a pesar de la evidencia de sus efectos en el deterioro de la salud, la exposición a los metales pesados continúa. Por tanto, es necesario evitar la entrada de metales tóxicos en el medio y, sobre todo, que las industrias reduzcan la concentración de metales hasta niveles que no generen problemas de toxicidad. En muchos casos se han establecido normativas que regulan las cantidades máximas de metal que puede contener un efluente antes de ser vertido al medio acuático y, así, evitar la contaminación del medio en la fuente de origen.

Con este fin se han desarrollado diferentes tecnologías que resultan efectivas, tales como la coagulación-floculación, precipitación química, intercambio iónico, adsorción, ósmosis inversa, electrodiálisis, *etc.* (Williams *et al.* 1998; Pagnanelli *et al.* 2000; Kurniawan *et al.* 2006; Zhang y Banks 2006), aunque no siempre son adecuadas, suponiendo su aplicación un alto coste energético y de reactivos. Por ello la problemática mencionada demanda

una tecnología limpia y capaz de retirar los contaminantes, permitiendo de nuevo su uso y el equilibrio de los ecosistemas.

En este contexto surge el término “*biosorción*”, que se ha acuñado para describir el fenómeno de captación pasiva de iones metálicos basado en la propiedad que ciertos tipos de biomasa inactivas o muertas poseen para enlazar y acumular este tipo de contaminantes por diferentes mecanismos (adsorción física, complejación, intercambio iónico, *etc.*; Vegliò y Beolchini 1997; Zouboulis *et al.* 1999; Volesky 2001; Davis *et al.* 2003; Gavrilescu 2004; Baytak y Turker 2005; Zhang y Banks 2006).

Por otra parte en los últimos años se ha diversificado la utilización de residuos y subproductos agrícolas, ya que, además de eliminar el problema de la toxicidad, presentan ventajas económicas y resuelven en gran medida el problema de su ubicación.

El **objetivo** global de este trabajo es estudiar la capacidad de tres residuos: a) Huesos de aceituna; b) Residuo de la poda de los olivos; y c) Bagazo de caña de azúcar para su utilización como materiales adsorbentes de plomo de disoluciones acuosas.

En este sentido, los objetivos específicos han sido estudiar la biosorción de Pb en su estado de oxidación más estable ( $Pb^{2+}$ ) mediante un sistema discontinuo para cada uno de los tres residuos propuestos (analizando algunos de los principales parámetros de operación) y estudiar la cinética y el equilibrio del proceso, con objeto de establecer una base para el desarrollo de un sistema para la depuración de efluentes industriales.

## MATERIAL Y MÉTODOS

En todos los experimentos se ha utilizado hueso de aceituna procedente de la Cooperativa “Nuestra Señora del Castillo” situada en Vilches (provincia de Jaén, España) y el residuo de poda de olivos procedente de la misma área.

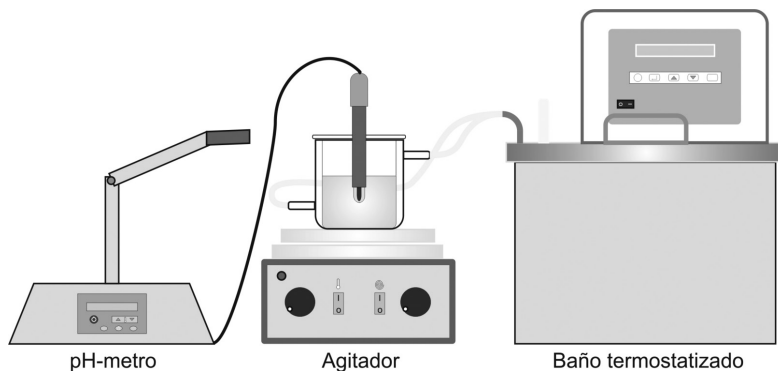
El proceso productivo utilizado en esta almazara para separar el aceite de oliva del resto de componentes de la aceituna (tras la molienda) es el denominado sistema continuo de dos fases, obteniéndose una fase oleosa (aceite con restos de agua y partículas sólidas finas) y una fase sólida con bastante humedad (alperujo).

El hueso se obtiene del proceso de separación de esta masa de alperujo mediante deshuesadora industrial equipada con criba-separadora de 4 mm de diámetro de orificio.

El bagazo de la caña de azúcar procede de la planta piloto “José Martí” de la Universidad Central “Marta Abreu” de las Villas (Cuba).

El único tratamiento de los residuos fue la molienda con un molino (IKA, MF10) y la separación por tamaños usando una tamizadora (CISA, modelo RP-15). Para la ejecución de los experimentos se seleccionó un tamaño de partícula inferior a 1 mm; se contó con una instalación consistente en un

baño termostatzado, un agitador magnético, un reactor encamisado de 150 mL de capacidad y un pH-metro (Fig. 1).



**Figura 1.** Esquema del dispositivo experimental para experimentos de biosorción.

Para la realización de los experimentos se vierte la disolución de Pb en el reactor y, a continuación, se ajusta el pH al valor deseado, añadiendo el residuo sólido. Una vez transcurrido el tiempo de operación se extrae del reactor la fase líquida, se centrifuga durante 10 min y se filtra la disolución sobrenadante, desechándose el biosorbente. Finalmente se analiza la fase líquida (siempre junto con una muestra de la disolución de metal original) para determinar la concentración de metal inicial y final y, por tanto, obtener el porcentaje del mismo que ha sido retirado por el biosorbente.

La determinación del contenido en Pb de las muestras se ha realizado mediante espectrofotometría de absorción atómica, usando un espectrofotómetro modelo *A.Analyst 200* de *Perkin-Elmer* dotado de una lámpara monocátodo hueco con llama aire-acetileno (recomendada para dicho catión).

En la Tabla 1 se resume la serie de experimentos realizados.

**Tabla 1.** Serie de experimentos realizados.

Series	pH	Tamaño partícula (mm)	[Pb(II)] (mg/L)	[Biosorbente] (g/L)	Tiempo de contacto (min)	T (°C)
pH	1,0-11,0	--	10,0	0	120	25,0
	1,0-6,0	<1	10,0	10	120	25,0
Tiempo de contacto	5,0	<1	10,0	10	1,0, 50, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360	25,0
Cinética	5,0	<1	10,0	10	0,5, 1,0, 2,0, 4,0, 8,0, 15, 30, 45, 60, 90, 120	25,0
Equilibrio	5,0	<1	10,0 a 1000	10	120	25,0

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Selección del pH óptimo para la biosorción de plomo.

El pH de la solución acuosa es una de las variables más importantes en el control del proceso de biosorción de metales pesados. Según numerosos autores el pH puede influir tanto en las formas iónicas del metal que se encuentran en disolución como en el estado de los grupos funcionales responsables de la unión del metal a la superficie del sólido. A bajos valores de pH los iones  $H^+$  se unen a los grupos funcionales (que quedan cargados positivamente e impiden, por tanto, la unión de los cationes metálicos); a medida que se eleva el pH de la disolución los grupos funcionales quedan cargados negativamente pudiendo producirse la biosorción de los iones metálicos (Yetis *et al.* 2000; Nasruddin 2002; Gong *et al.* 2005; Saeed *et al.* 2005; Tenorio 2006).

Para analizar la influencia del pH en la biosorción de Pb(II) se realizaron previamente una serie de experimentos en ausencia de biosorbente. Para ello, y de acuerdo con estudios previos (Martín-Lara 2006; Tenorio 2006), se seleccionó una concentración inicial de  $10 \text{ mg Pb L}^{-1}$  un tiempo de contacto de 120 min y una temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . En la Tabla 2 se muestran las concentraciones finales de Pb(II) obtenidas para un rango de pH de 1,0 a 11,0.

**Tabla 2.** Influencia del pH en una disolución de Pb (II)

pH de trabajo	[Pb (II)] <sub>final</sub> (mg/L)
3,0	10,27
4,0	10,36
5,0	10,01
6,0	9,45
7,0	1,42
8,0	1,25
9,0	1,50
10,0	0,80
11,0	1,34

Se observa fuerte influencia del pH ya que en el intervalo de 3,0 a 6,0 la concentración final de Pb en la disolución coincide con la inicial ( $10 \text{ mg Pb L}^{-1}$ ), mientras que a partir de pH 7,0 la concentración de Pb que permanece en disolución es prácticamente despreciable. Esto indica que el Pb precipita en forma de  $Pb(OH)_2$  (insoluble) en medios básicos o próximos a la neutralidad, por lo que (desde el punto de vista del estudio del proceso de biosorción) habría que trabajar con valores de pH inferiores a 6,0, ya que a

valores de pH superiores hay un efecto combinado entre la retirada del Pb por el biosorbente y la precipitación del mismo.

Una vez conocido el comportamiento del Pb en disolución se realizaron experimentos para comprobar el efecto del pH en la biosorción de Pb(II) con los tres residuos agrícolas (huesos de aceituna, residuo de poda de olivos y bagazo de la caña de azúcar). Para ello se seleccionó una concentración inicial de 10 mg Pb (II) L<sup>-1</sup>, una concentración de biosorbente de 10 g L<sup>-1</sup> con un tamaño de partícula <1 mm, un tiempo de contacto de 120 min y una temperatura constante de 25 °C. La Tabla 3 presenta la concentración de Pb final para un rango de pH de 1,0 a 6,0.

**Tabla 3.** Influencia del pH en la biosorción de Pb(II)

pH	[Pb (II)] <sub>final</sub> (mg/L)		
	Hueso de aceituna	Poda del olivo	Bagazo caña azúcar
1,0	10,0	10,0	10,0
2,0	6,59	3,13	8,62
3,0	3,72	0,91	2,18
4,0	2,44	0,27	1,65
5,0	2,26	0,20	0,89
6,0	2,22	0,25	0,86

Se observa que a pH 1,0 no se produce retirada de Pb con ninguno de los tres biosorbentes utilizados, disminuyendo la concentración final de Pb a medida que se eleva el pH del medio hasta alcanzar un valor máximo a pH 4,0, manteniéndose luego prácticamente constante para el resto de valores de pH ensayados. Estos resultados son similares a los encontrados por otros investigadores para la biosorción de Pb utilizando diferentes materiales como biosorbentes. En este sentido Saeed *et al.* (2005) indicaron que a pH 2,0 la biosorción de Pb por residuos de garbanzo negro (*Cicer arietinum*) es prácticamente despreciable, obteniéndose un valor óptimo en el rango de pH de 5,0 a 6,0.

#### *Selección del tiempo de contacto óptimo en la biosorción de plomo*

El tiempo de equilibrio es el instante a partir del cual se satura el biosorbente, no aumentando la cantidad de metal retenido por el biosorbente o eliminado de la disolución. La evaluación del tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio es fundamental para determinar la eficiencia en la recuperación del metal y puede contribuir a determinar, en la mayor parte de los casos, la naturaleza del proceso (Nasruddin 2002; Lee *et al.* 2004; Blázquez *et al.* 2005).



Los resultados de recuperación de Pb con los residuos seleccionados en función del tiempo de contacto se pueden observar en la Tabla 4. La concentración inicial de metal fue de 10 mg Pb L<sup>-1</sup> y el pH igual a 5,0.

**Tabla 4.** Influencia del tiempo de contacto en la biosorción de Pb(II).

C <sub>i</sub> (mg/L)	Tiempo de contacto, (min)	Recuperación de plomo (%)		
		Hueso de aceituna	Poda del olivo	Bagazo caña azúcar
10	1,0	50,3	80,5	74,1
	5,0	65,5	86,6	80,2
	15	75,3	89,0	90,2
	30	76,6	90,2	92,5
	60	79,5	90,3	92,5
	90	81,1	93,9	92,1
	120	80,0	94,0	91,4
	150	82,5	93,9	92,2
	180	84,1	93,8	92,4
	240	85,5	95,1	91,8
	300	85,5	94,0	92,1
	360	85,0	92,7	92,3

Los resultados obtenidos demuestran que a medida que aumenta el tiempo de contacto, disminuye la concentración final de metal en la disolución y que a partir de 30 min dicha concentración alcanza un valor mínimo y prácticamente constante (aunque para el hueso de aceituna se observa un ligero aumento hasta los 180 min). Este valor mínimo en la concentración final representa un valor máximo en el porcentaje de recuperación de metal que se determina mediante la siguiente expresión:

$$\text{Recuperación (10\%)} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \cdot 100$$

siendo C<sub>i</sub> y C<sub>f</sub> las concentraciones iniciales y finales de Pb en la disolución, respectivamente.

Resultados similares fueron encontrados por otros autores; Gong *et al.* (2005) indicaron que la máxima retención de Pb con *Spirulina maxima* se produce a los 60 min de tiempo de contacto; Abdel-Halim *et al.* (2003) en la biosorción de Pb con polvo de huesos y carbón activo indicaron que el equilibrio se alcanzó a los 15 y 30 min de tiempo de contacto, respectiva-

mente. Han *et al.* (2006) reportaron que el proceso de biosorción de Pb con residuos de levadura de cerveza es muy rápido durante los primeros 10 min, alcanzándose el equilibrio a los 60 min de operación.

### Cinética de biosorción

La cinética de biosorción, en términos de velocidad de retirada de soluto, es una de las características más importantes que definen la eficiencia del proceso. Desde el punto de vista de diseño de las plantas de tratamiento es importante predecir la velocidad a la cual el contaminante se retira de la disolución acuosa. Numerosos modelos cinéticos describen el orden de reacción de los sistemas de biosorción. Tradicionalmente la cinética ha sido descrita por una ecuación de primer orden; sin embargo, en los últimos años se ha considerado más adecuada aplicar una cinética de pseudo-segundo orden (Ho *et al.* 1995). Numerosos autores han estudiado la cinética de biosorción de iones metálicos divalentes utilizando diferentes materiales biosorbentes (Coleman *et al.* 1956; Ho y McKay 2000; Ho *et al.* 2001; Ho *et al.* 2002; Krishnan y Anirudhan 2003).

Si se admite una ecuación de velocidad de pseudo-segundo orden, la ecuación de velocidad para la reacción puede ser representada por la siguiente expresión,

$$\frac{d(P)_t}{dt} = k_1 [(P)_0 - (P)_t]^2$$

siendo  $(P)_0$  y  $(P)_t$  el número de lugares activos disponibles en el biosorbente inicialmente y a cualquier tiempo  $t$ , respectivamente.

Por tanto, la ecuación cinética de pseudo-segundo orden (Ho y Mckay, 2000) se puede expresar como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2$$

siendo  $k_2$  la constante de velocidad de sorción de pseudo-segundo orden ( $\text{g Pb mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ),  $q_e$  la cantidad de ión metálico sorbido en el equilibrio ( $\text{mg Pb g}^{-1}$ ),  $q_t$  es la cantidad de ión metálico en la superficie del biosorbente a cualquier tiempo  $t$  ( $\text{mg Pb g}^{-1}$ ). Integrando esta ecuación entre las condiciones límite ( $t = 0$ ;  $q_t = 0$  y  $t = t$ ;  $q_t = q_t$ ) y reagrupando términos se obtiene:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$$

siendo  $k_2 \cdot q_e^2 = h$  la velocidad de sorción inicial ( $\text{mg Pb g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ). Mediante la regresión no lineal de esta expresión se pueden obtener los valores de los parámetros  $q_e$  y  $k_2$ .

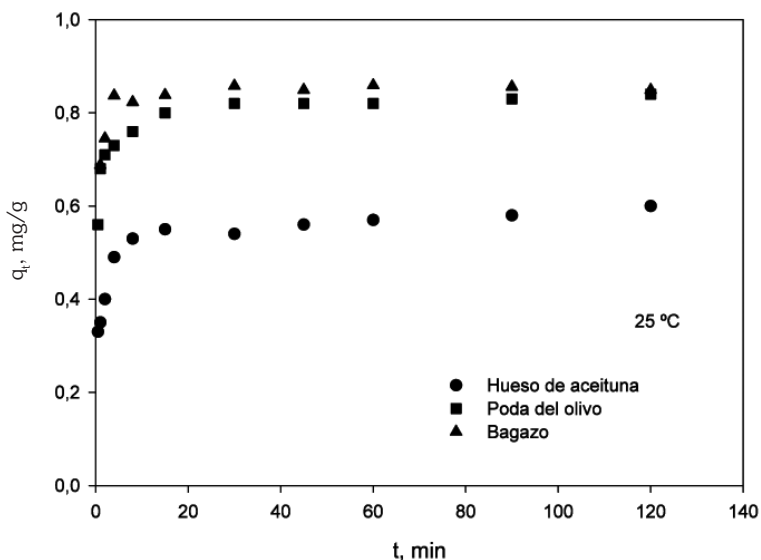
Para el estudio cinético se ha modificado el tiempo de contacto de 0,5 a 120 min en este trabajo, manteniéndose el resto de parámetros en los mismos valores utilizados en experimentos anteriores; es decir, una masa de biosorbente triturado de 0,5 g, 50 mL de disolución de Pb (concentración de biosorbente =  $10 \text{ g L}^{-1}$ ) con una concentración inicial de  $10 \text{ mg Pb L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5,0$ , temperatura =  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

En la Fig. 2 se representan los valores de  $q_t$  frente a  $t$  para los tres residuos ensayados.

Los resultados muestran que el proceso de biosorción es muy rápido con los tres biosorbentes, ya que a los 20 min de contacto ya se ha alcanzado prácticamente el valor máximo de  $q_t$ . También se observa que la capacidad de metal retenido para un mismo tiempo de contacto es superior cuando se utilizan residuos de la poda del olivo o bagazo.

Estos resultados han sido ajustados al modelo de pseudo-segundo orden.

Los parámetros cinéticos obtenidos para cada uno de los biosorbentes se muestran en la Tabla 5.



**Figura 2.** Cinética de biosorción de Pb con huesos de aceituna, residuos de poda de olivos y bagazo como sólidos adsorbentes.

**Tabla 5.** Parámetros del modelo cinético de pseudo-segundo orden utilizado para representar la cinética de biosorción de Pb.

Biosorbente	$q_e$ (mg/g)	$k$ (g/mg.min)	$h = kq_e^2$ (mg/g.min)	$r^2$
Hueso de aceituna	0,595	1,210	0,425	0,999
Poda del olivo	0,839	1,915	1,446	0,999
Bagazo caña de azúcar	0,858	4,632	3,411	0,999

### *Equilibrio de biosorción: Isotermas de biosorción*

Para estudiar el proceso de biosorción de Pb con los tres residuos utilizados se han realizado experimentos variando la concentración inicial de Pb(II) de 10,0 a 1000 mg Pb L<sup>-1</sup>. El tiempo de contacto se mantuvo en 120 min y el pH se fijó a 5,0. Todos los experimentos se realizaron a temperatura constante de 25 °C.

El proceso de biosorción tiene lugar entre una fase sólida (biosorbente) y una fase líquida (disolución acuosa) que contiene las especies disueltas que van a ser sorbidas (iones metálicos). Si existe una afinidad del sólido por los iones éstos son atraídos hacia la superficie del sólido y retenidos por diferentes mecanismos, continuando el proceso hasta que se establece un equilibrio entre el metal en disolución y el metal enlazado al sólido a una determinada concentración final o residual en la fase líquida. Ese equilibrio se pueden describir por modelos matemáticos (isotermas de sorción) que relacionan la cantidad retenida de metal y la que permanece en disolución cuando se alcanza el equilibrio a temperatura constante (Ho *et al.* 2002).

En la Fig.3 se representa la capacidad de retención de Pb ( $q_e$ ) frente a la concentración de equilibrio de Pb en la fase líquida ( $C_e$ ) para huesos de aceituna, residuos de la poda del olivo y bagazo de la caña de azúcar. La capacidad de retención de Pb ( $q_e$ ) representa la cantidad de ión metálico retenido por unidad de masa de sorbente, pudiéndose determinar mediante la siguiente expresión:

$$q_e = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m}$$

siendo V el volumen de la disolución,  $C_i$  y  $C_f$  las concentraciones iniciales y finales de plomo en disolución respectivamente, y m el peso del biosorbente.

Para representar el equilibrio de biosorción de Pb en se utilizó el modelo de Langmuir (Langmuir 1918; originariamente desarrollado para un proceso de adsorción gas-sólido con carbón activo) y que es el que generalmente se utiliza para estudiar la biosorción de metales en fase líquida. En este modelo

la atracción entre los iones del metal y la superficie del material sorbente se basa principalmente en fuerzas físicas (fuerzas electrostáticas o de Van der Waals) y para su aplicación se supone, por un lado, que la sorción ocurre en lugares específicos de la superficie del sorbente y, por otro, que una vez el ión ocupa un lugar no puede suceder posteriormente otra sorción en este mismo sitio (Davis *et al.* 2003).

La isoterma de Langmuir se representa usando la siguiente expresión

$$q_e = \frac{b q_m C_e}{1 + b C_e}$$

siendo  $q_e$  la cantidad de ión metálico retenido por unidad de masa de sorbente ( $\text{mg Pb g}^{-1}$ );  $C_e$  es la concentración de equilibrio de ión metálico en la fase líquida ( $\text{mg Pb g}^{-1}$ );  $q_m$  y  $b$  las constantes de Langmuir (relacionadas con la máxima capacidad de sorción para una monocapa completa ( $\text{mg Pb g}^{-1}$ ) y con la afinidad entre el sorbente y el sorbato ( $\text{L mg}^{-1}$ ), respectivamente.

Se puede constatar (a partir de los resultados presentados en la Tabla 6 y en la Fig. 4) que el modelo de Langmuir reproduce satisfactoriamente el comportamiento de los diferentes sistemas adsorbente-Pb ya que los coeficientes de correlación obtenidos son superiores a 0,99 en todos los casos.

A partir de los valores de la capacidad de adsorción máxima ( $q_m$ ) se puede concluir que, en las condiciones experimentales utilizadas, el biosorbente que presenta una mayor capacidad para la retención de Pb son los residuos de poda de olivos. Sin embargo, el parámetro  $b$  (que está relacionado con la afinidad del adsorbente por el Pb) es mayor para el bagazo.

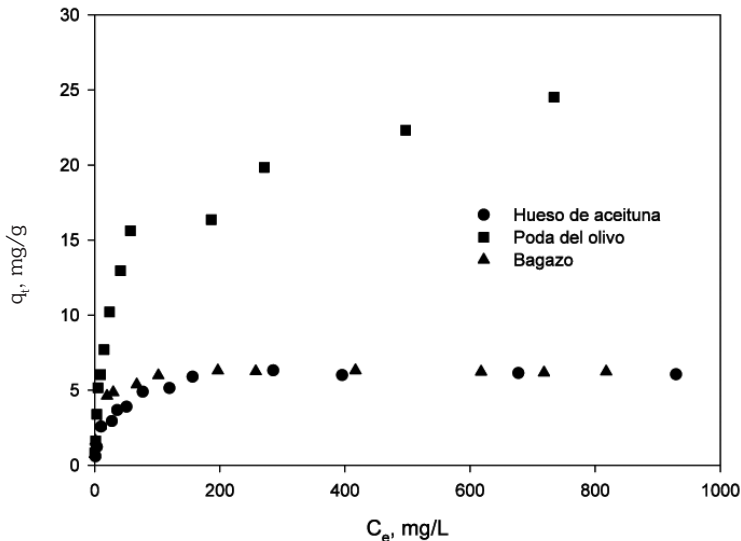
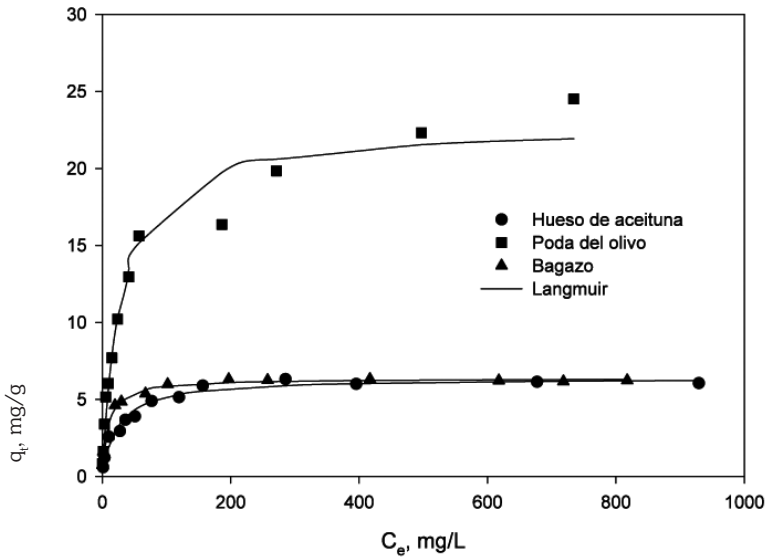


Figura 3. Isotermas de biosorción de Pb para los tres biosorbentes utilizados.

**Tabla 6.** Parámetros del modelo de Langmuir utilizado para representar el equilibrio de biosorción de Pb.

Ecuación		Hueso	Poda	Bagazo
$q_e = \frac{bq_m C_e}{1 + bC_e}$	$q_m$	6,39	22,79	6,37
	$b$	0,041	0,035	0,111
	$r^2$	0,999	0,993	0,991



**Figura 4.** Representación conjunta de los datos experimentales y el modelo de Langmuir usando huesos de aceituna, residuos de poda de olivos y bagazo como sólidos adsorbentes.

## CONCLUSIONES

Este trabajo demostró la posibilidad de revalorizar tres residuos agrícolas diversos (tales como huesos de aceituna, residuos de poda de olivos y bagazo de la caña de azúcar) utilizándolos como sólidos adsorbentes sin tratamiento previo alguno, considerándose un punto de partida para una investigación mucho más profunda acerca del aprovechamiento y utilización industrial de residuos agrícolas como adsorbentes de diversas metales contaminantes, con posibilidad de su inmediata utilización a escala industrial.

La interacción de los cationes de Pb con los sitios de unión de la biomasa es sensible a los distintos valores de pH, afectando la solubilidad del Pb y a la

activación de los grupos funcionales de los residuos utilizados como adsorbentes. El pH óptimo para la biosorción de Pb(II) con huesos de aceituna, residuos de poda de olivos y bagazo se encuentra comprendido entre 4,0 y 6,0.

El equilibrio entre los cationes de Pb disueltos y el adsorbente es muy rápido, lo que indica gran afinidad entre ellos. Este hecho sugiere también que la unión del ión de Pb con los sitios activos del biosorbente tiene lugar preferentemente en la superficie del sólido, con poca probabilidad de difusión hacia el interior de la partícula.

La máxima capacidad de adsorción de Pb(II) ( $q$  máximo) fue de 6,4, 22,8 y 6,4 mg Pb g<sup>-1</sup> para huesos de aceituna, residuos de poda y bagazo, respectivamente. Por tanto, se puede concluir que, en las condiciones experimentales utilizadas, el biosorbente que presenta una mayor capacidad de retención de Pb son los residuos de poda de olivos.

*Agradecimientos:* Los autores agradecen al Ministerio de Educación y Ciencia la ayuda concedida mediante el Proyecto CTM2005-0397/TECNO.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdel-Halim S.H., A.M.A. Shehata y M.F. El-Shahat. 2003. Removal of lead ions from industrial waste water by different types of natural materials. *Water Res.*, 37: 1678-1683.
- Baytak S. y A.R. Turker. 2005. The use of *Agrobacterium tumefaciens* immobilized on Amberlite XAD-4 as a new biosorbent for the column preconcentration of iron(III), cobalt(II), manganese(II) and chromium(III). *Talanta*, 64: 938-945.
- Blázquez G., F. Hernáinz, M. Calero y L.F. Ruiz-Núñez. 2005. Removal of cadmium ions with olive stones: the effect of some parameters. *Process Biochem.*, 40: 2649-2654.
- Coleman N.T., A.C. McClung y D.P. Moore. 1956. Formation constants for Cu (II)-peat complexes. *Science*, 123: 330-331.
- Davis T.A., B. Volesky y A. Mucci. 2003. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Res.*, 37: 4311-4330.
- Gavrilescu M. 2004. Removal of heavy metals from the environment by biosorption. *Eng. Life Sci.*, 4: 219-232.
- Gong R., Y. Ding, H. Liu, Q. Chen y Z. Liu. 2005. Lead biosorption and desorption by intact and pretreated *Spirulina maxima* biomass. *Chemosphere*, 58: 125-130.
- Han R., H. Li, Y. Li, J. Zhang, H. Xiao y J. Shi. 2006. Biosorption of copper and lead ions by waste beer yeast. *J. Hazard. Mater.*, 137: 1569-1576.
- Ho Y.S., C.T. Huang y H.W. Huang. 2002. Equilibrium sorption isotherm for metals ions on tree fern. *Process Biochem.*, 37: 1421-1430.
- Ho Y.S. y G. Mckay. 2000. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto *Sphagnum* moss peat. *Water Res.*, 34: 735-742.

- Ho Y.S., J.C.Y. Ng y G. McKay. 2001. Removal of lead (II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics. *Sep. Sci. Technol.*, 36: 241-261.
- Ho Y.S., D.A.J. Wase y C.F. Forster. 1995. Batch nickel removal from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Water Res.*, 29: 1327-1332.
- Krishnan K.A. y T.S. Anirudhan. 2003. Removal of cadmium(II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: kinetics and equilibrium studies. *Water SA.*, 29: 147-156.
- Kurniawan T.A., G.Y.S. Ghan, W.-H. Lo y S. Babel. 2006. Physico-chemical techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chem. Eng. J.*, 118: 83-98.
- Langmuir I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemistry Society*, 40: 1361-1403.
- Lee M.Y., K.J. Hong, T. Kajiuchi y J.W. Yang. 2004. Determination of the efficiency and removal mechanism of cobalt by crab shell particles. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 79: 1388-1394.
- Martín-Lara M.A. 2006. *Caracterización de biosorbentes. Análisis y titulación potenciométrica*, Trabajo de investigación. Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada, Granada (España).
- Nasruddin A. 2002. *Biosorption of ions zinc from its aqueous solution using tempe*. Ph.D. Thesis, University of Sains, Malaysia.
- Pagnanelli F., M.P. Papini, L. Toro, M. Trifoni y F. Vegliò. 2000. Biosorption of metal ions on *Arthrobacter* sp.: biomass characterization and biosorption modeling, *Environ. Sci. Technol.*, 34: 2773-2778.
- Pérez Cebada J.D. 2001. *Minería y Medio Ambiente en perspectiva histórica*. Pérez Cebada (ed.), Universidad de Huelva, Servicio de Publicaciones, Huelva (España).
- Saeed A., M. Iqbal y M. Waheed Akhtar. 2005. Removal and recovery of lead (II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk). *J. Hazard. Mater.*, 117: 65-73.
- Tenorio G. 2006. *Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna*, Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada, Granada, España.
- Vegliò F. y F. Beolchini. 1997. Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy*, 44: 301-316.
- Volesky B. 2001. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, 59: 203-216.
- Williams C.J., D. Aderhold y R.G.J. Edyvean. 1998. Comparison between biosorbents for the removal of metal ions from aqueous solutions. *Water Res.*, 32: 216-224.
- Yetis U., A. Dolek, F.B. Dilek y G. Ozcengiz. 2000. The removal of Pb (II) by *Phanerochaete chrysosporium*. *Water Res.*, 34: 4090-4100.
- Zhang Y. y C. Banks. 2006. A comparison of the properties of polyurethane immobilised *Sphagnum* moss, seaweed, sunflower waste and maize for the biosorption of Cu, Pb, Zn and Ni in continuous flow packed columns. *Water Res.*, 40: 788-798.
- Zouboulis A.I., E.G. Tousou, K.A. Matis y I.C. Hancock. 1999. Removal of toxic metals from aqueous mixtures. Part 1: Biosorption. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 74: 429-436.



# LA RESTAURACIÓN ECOLÓGICA EN UN CLIMA CAMBIANTE: ¿ES IMPRESCINDIBLE UN CAMBIO DE MODELO?

**Julio Campo Alves**

*Instituto de Ecología, Universidad Nacional Autónoma de México, AP 70-275, Ciudad Universitaria, Ciudad de México 04510 (Méjico). <jcampo@ecología.unam.mx>.*

**Resumen:** Los nuevos escenarios ambientales no permiten el mantenimiento de una restauración ecológica orientada en la utilización de sistemas de referencias prístinos. Existen cambios climáticos inevitables y sus efectos pueden operar antes de que sean perceptibles. Cada ecosistema responderá al incremento de temperatura terrestre dependiendo del clima regional y de la sensibilidad de los ecosistemas a estos cambios (en procesos de retroalimentación), así como a los procesos asociados (v. g.: fertilización con bioelementos o incremento de CO<sub>2</sub> atmosférico). Es indispensable, por tanto, cambiar el modelo de la Ecología de la restauración. Además, es urgente fortalecer la teoría de la Ecología de la restauración de ecosistemas mediante la generación de nuevos experimentos que permitan explorar las trayectorias de los sistemas frente a los cambios esperados en el clima y en los ciclos biogeoquímicos, y mediante el establecimiento de investigaciones y seguimientos a largo plazo.

*Palabras clave:* Cambios ecosistémicos, Ecosistema de referencia, Objetivos de la restauración ecológica.

## ***Ecological restoration in a changing climate: is a new paradigm necessary?***

**Abstract:** *The postulated new environmental sceneries do not permit to keep the ecological restoration practices based on referenced pristine ecosystems. There are global changes in the Terrestrial climate that are inevitable, and their effects could operate before the signs of the changes could be detected. How each ecosystem will respond to an increase of temperature will depend from regional climate, the ecosystem's sensitivities to these changes, the feedback processes, and changes associated (such as atmospheric CO<sub>2</sub> and soil availability of bio-elements). Then, it is imperative to change the model of the Ecology of the ecosystem restoration and an urgent strengthen of the theory of the Restoration Ecology should be considered, promoting new experiments exploring the trends of the system responses to the expected changes on climate and biogeochemical cycles, and establishing long-term researches and monitoring programs.*

*Key words:* Ecosystem changes, reference ecosystems, ecosystem restoration goals.

## INTRODUCCION

En el año 2000 más de un tercio de la superficie terrestre libre de hielos estaba destinada a la producción agrícola y ganadera (Ramankutty *et al.* 2008). Se pronostica un incremento en la demanda de tierras destinadas al cultivo para poder sostener una demanda creciente por alimentos y mantener la seguridad alimentaria. Por ejemplo, los pronósticos indican que en el año 2030 la superficie cultivada podría incrementarse entre 5 y 10 % (Leemans *et al.* 2002). La deforestación continuará siendo el conductor de los cambios en el uso de la tierra en la región tropical por el establecimiento de nuevos cultivos y pastizales, mientras que se producirán una reforestación en las zonas templadas. Se pronostica que los nuevos sistemas serán sensibles al calentamiento pronosticado, siendo mayor conforme se incremente la concentración de CO<sub>2</sub> atmosférico (correlativo al calentamiento global). Se supone que el incremento de la temperatura media terrestre reducirá el rendimiento de los cultivos (Easterling 2007), aunque existe la opinión contraria de que el concomitante aumento de la concentración de CO<sub>2</sub> atmosférico hará más efectiva la producción (Körner *et al.* 2007); los pronósticos sugieren que, independientemente del tipo de cultivo y de la región (tropical o extra-tropical), un incremento de 1,8 °C (escenario conservador) de la temperatura media del aire (o más) reduciría el rendimiento de los cultivos. La causa principal de esta reducción se basa en que se producirá un incremento del área terrestre sometida a sequías temporales, estimándose en, aproximadamente, un 70 %.

A pesar de las alternativas desarrolladas para obtener una mayor producción en los cultivos (algunas bajo fuerte debate como es el cultivo de transgénicos y las mejoras dirigidas a la conservación del suelo) la reducción en el rendimiento de los cultivos y el incremento poblacional aumentarán aún más la superficie de tierras degradadas. Daily (1995) estimó que el 39 % de la superficie de las tierras libres de hielo estaban degradadas en el año 1995 y el porcentaje podría ascender a más del 60 % (cifras conservadoras del estudio) de la superficie terrestre en el año 2020.

Así, tanto el presente (como el futuro) escenario implican la necesidad de restaurar la estructura, función y procesos de los ecosistemas en numerosas áreas con el fin de garantizar los servicios ambientales para las generaciones actuales y futuras. Por otra parte, la restauración ecológica en términos de reforestación y restauración de tierras agrícolas degradadas constituye una respuesta importante ante el cambio climático debido a que estas actividades contribuyen al balance de C en una forma positiva. Sin duda un cambio climático deberá influir en los resultados de la práctica de la restauración ecológica debido a los cambios biofísicos que ocurrirán en el futuro.

La restauración ecológica, tal como es definida por la Sociedad Internacional para la Restauración Ecológica (2004), es “*el proceso de iniciar o acelerar el restablecimiento de un ecosistema que ha sido degradado, dañado o destruido*”. Las prácticas restauradoras se basan en el reconocimiento de

*ecosistemas de referencia*, es decir, de los ecosistemas considerados prístinos y poseen atributos que permiten identificar su estado como ecosistemas sanos. Generalmente éstos exhiben los siguientes atributos:

- Presentan especies y estructura biológica característica del **ecosistema de referencia**, estando libres de especies no nativas.
- Un ambiente físico que es representativo del ecosistema referencia o, si estuviera degradado, es aún capaz de mantener a **las especies nativas y a las migratorias**, así como los **procesos básicos** necesarios para desarrollarse en la trayectoria deseada.
- Los indicadores de perturbaciones y el **régimen de perturbaciones históricas** se encuentran en un rango de variaciones de valores considerado normal (tipos de perturbaciones, frecuencias, intensidades, *etc.*).

Las prácticas, políticas y leyes que guían los programas de restauración ecológica suponen que los ecosistemas cambian lentamente y, como consecuencia de ello, los impactos de las acciones pueden ser distinguidos de los procesos naturales. Sin embargo, las evidencias climatológicas indican que se deben establecer nuevas estrategias de manejo en un escenario de cambios, donde la sostenibilidad y objetivos de la restauración no deberán basarse en las condiciones que se han desarrollado en años anteriores como punto de referencia. Cuando se revisen los planes de restauración se deberían reconsiderar sin duda la información recopilada sobre los efectos del cambio del clima sobre la hidrología, régimen de perturbaciones, especies vegetales y animales, *etc.*

Ante este escenario de cambio del ambiente físico exige un cambio de paradigma, dado que ya que no se puede basar en el anterior modelo de considerar condiciones o línea base de referencia las que se derivan de la historia anterior como condiciones deseables en los planes de restauración. Es urgente, por tanto, determinar qué información se debería usar para guiar la práctica restauradora y qué base científica deberá tenerse en cuenta. Esta información debería permitir determinar la línea que diferencie entre el cambio inducido por el manejo y el cambio inducido por las modificaciones en el clima.

La Ecología de la restauración se desarrolló rápidamente durante las últimas décadas (Falk *et al.* 2006; van Andel y Aronson 2006; Hobbs y Suding 2009) y cuenta actualmente con un cuerpo emergente de teorías, junto a prácticas restauradoras. Sin embargo, se necesitan desarrollar experimentos que fortalezcan la teoría y permitan ajustar las prácticas futuras ante un mundo cambiante. Las prescripciones de restauración ecológica utilizando referencias históricas podrían fracasar si no se tiene en cuenta que en el próximo Siglo las condiciones biofísicas es muy probable sean diferentes.

El **objetivo** del presente trabajo es presentar evidencias del posible sinergismo entre cambio climático y los ciclos biogeoquímicos globales, particular-

mente aquellos que tienen mayor interés en las prácticas de la restauración; además se analizarán los estudios más importantes sobre restauración ecológica que han explorado, desarrollado o, al menos, discutido las implicaciones que tendría el cambio climático para la práctica de la restauración.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados emanados de la exploración bibliográfica sobre restauración ecológica, cambio climático, campos científicos y ecosistemas más estudiados se ofrecen en forma gráfica (Fig. 2 a 6).

### *El cambio climático global pronosticado*

El IPCC (Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático) se conformó en 1988 por la Organización Meteorológica Mundial y el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) de forma conjunta. Desde su establecimiento ha generado informes de evaluación respecto al cambio climático (IPCC 1990, 1995 y 2001). Cada Informe del IPCC expresa la opinión consensuada de expertos científicos de todo el mundo respecto al cambio en el clima global. Particularmente, el cuarto y último Informe afirma que el cambio climático es una realidad. En Febrero de 2007 el IPCC (2007a) presentó la primera parte del Cuarto Informe donde se indican una serie de consideraciones sobre cambio del clima terrestre, afirmando que existe un consenso entre los científicos participantes sobre la existencia de un calentamiento global.

Las evidencias del cambio climático (IPCC 2007a) se basan en:

- Aumentos observados en el promedio mundial de la temperatura del aire (0,74 °C en los últimos 100 años) y del océano;
- Aumento del promedio mundial del nivel del mar (el nivel de los océanos ha aumentado desde 1961 a un promedio de 1,8 mm cada año; y
- Deshielo generalizado de nieves e hielos (datos satelitales indican que desde 1978 el promedio anual de la extensión de hielos árticos ha disminuido en 2,7 % por cada 10 años).

### *Las causas del cambio climático*

La variación de las concentraciones de gases con efecto invernadero (G.E.I.) y aerosoles en la atmósfera, de la cubierta terrestre, de la actividad volcánica y de la radiación solar alteran el equilibrio del sistema climático. Las evidencias (referidas a 2005) indicaron que las concentraciones atmosféricas de CO<sub>2</sub> y de CH<sub>4</sub> excedieron el intervalo natural de los valores de los últimos

650 milenios como consecuencia, principalmente, del uso de combustibles de origen fósil y los cambios del uso de la tierra y agrícolas. Por otra parte, se registró un aumento en la concentración de  $N_2O$  desde el año 1750, procedente principalmente del sector agrícola.

### *El cambio climático y sus posibles impactos*

El Informe sobre los escenarios de emisiones (*IPCC 2000*) pronosticó un aumento entre el 25 y el 90 % de las emisiones mundiales de G.E.I. ( $CO_2$ -equivalente) entre los años 2000 y 2030. La situación proyectada para finales del milenio (esto es, década 2090-2099) indica un incremento de la temperatura media global de la superficie terrestre de 1,8 a 4,0 °C y, como estimación más probable en los seis escenarios considerados (con probabilidad de ocurrencia >66 %) de un incremento comprendido entre el 1,1 y 6,4 °C.

Aún en el caso de que las concentraciones de los G.E.I. en la atmósfera se mantuvieran constantes se espera que continúe el calentamiento global debido a que cambios en el “forzamiento radiante” (esto es, un indicador utilizado para ponderar la influencia que un factor ejerce sobre el balance de energía entrante y saliente del sistema suelos-atmósfera) son instantáneos cuando la concentración de  $CO_2$  atmosférico aumenta. Sin embargo, se espera que el calentamiento terrestre, la fusión de hielos y el incremento en el nivel del mar continúen durante más tiempo aún cuando la concentración de  $CO_2$  se estabilice (*IPCC 2007a*). Estos cambios a largo plazo se denominan “*cambio climático comprometido*”. La diferencia entre el estado de un ecosistema en el punto en que se han estabilizado las concentraciones de  $CO_2$  y el estado del ecosistema cuando eventualmente alcanza el equilibrio en las condiciones de las mismas concentraciones de GEI se llama “*cambio climático comprometido del ecosistema*” y se debe a cambios en la cobertura de la vegetación y en el almacenamiento de C. Las consecuencias de este cambio climático comprometido para la distribución de dos tipos de ecosistemas terrestres (bosques boreales y tropicales lluviosos) fueron recientemente exploradas por Jones *et al.* (2009); estos modeladores establecieron, para ambos ecosistemas, que los cambios comprometidos serán inevitables e irreversibles, incluso a escalas de tiempo humanas; concluyen indicando que podrían ocurrir cambios comprometidos en los ecosistemas antes de que los primeros signos de los cambios sean detectables.

El informe del *IPCC* (2007a) señaló un conjunto de tendencias que tienen particular interés en la práctica de la restauración ecológica como, por ejemplo:

- Que los días más cálidos serán más frecuentes, mientras que ocurrirán menos días fríos en la mayoría de la superficie terrestre;
- Que los días y las noches calurosas serán más frecuentes;
- Que las olas de calor serán más frecuentes;

- Que la frecuencia de eventos de lluvias intensas (o la proporción de lluvias intensas respecto al total de la lluvia anual) se incrementarán;
- Que, globalmente, las áreas afectadas por la sequía se han incrementarán; y
- Que se incrementará la frecuencia de los ciclones tropicales más intensos.

Las implicaciones que tendrán éstas tendencias para los eventos extremos de perturbaciones, plagas y enfermedades por insectos, incendios y vulnerabilidad a las especies invasoras, y cambios permanentes en los patrones de la vegetación son evidentes para la comunidad científica (IPCC 2007b). Por ejemplo, las más de 29000 series de datos de observaciones analizadas, procedentes de 577 estudios seleccionados, indican que de los cambios observados en numerosos sistemas físicos y biológicos en el período 1989-2004, más del 89 % son coherentes con la dirección del cambio esperado en respuesta al calentamiento.

Las consecuencias del cambio climático podrían ser más complejas tanto para el funcionamiento como para la selección de ecotipos en aquellos ecosistemas que reciben aportes alóctonos por parte de especies migratorias, dado que éstas podrían cambiar su ruta migratoria como consecuencia del calentamiento global. Por ejemplo, la mariposa monarca (*Danaus plexippus* L) que cada año migra del Este de Canadá y de Estados Unidos a Méjico (donde pasa la temporada de hibernación de Noviembre a Febrero) genera un pulso de recursos alóctonos asociados con la deposición de la necromasa, que varía entre 0,23 y 0,45 Mg MS ha<sup>-1</sup> durante cada período de hibernación. Esta necromasa depositada por el insecto y sus cadáveres posee una etiqueta química muy diferente a la correspondiente a la hojarasca del bosque y representa un flujo al piso forestal asociada a la necromasa aérea del ecosistema boscoso que duplica la deposición de N autóctona e incrementa en un 25 % la de P (J. Contreras, datos no publicados).

#### *El contexto y condiciones deseables para la restauración ecológica*

Además del incremento de la temperatura media del aire el escenario futuro incluye cambios generalizados de otros componentes del clima (por ejemplo, del promedio anual de precipitación).

Los cambios en la precipitación anual modulan la magnitud de la biomasa, del flujo de la materia al suelo y de la actividad microbiana telúrica (Voroney 2007) incluso en áreas tropicales (Campo *et al.* 1998). Por ejemplo, en áreas abandonadas del trópico estacionalmente seco la biomasa microbiana del suelo disminuye en gradientes ambientales conforme se incrementa el promedio anual de la precipitación, reflejando un mayor consumo por parte de microvóvoros, mientras que la actividad microbiana incrementa con dicha precipitación media anual (V. Maldonado, datos no publicados);

estos resultados (tomados en conjunto) sugieren que conforme se extiende la sequía (en muchas áreas semiáridas tropicales abandonadas) la mineralización orgánica y liberalización de bioelementos disminuyen, produciéndose mayor inmovilización. Es esperable que, consecuentemente, estos cambios climáticos acentúen el estrés vegetal debido a una más baja disponibilidad de bioelementos, aspecto que debería ser considerado en las prácticas futuras de restauración ecológica.

Existen numerosas interacciones entre el cambio climático y los ecosistemas terrestres (Reich *et al.* 2006; Field *et al.* 2007; Luo 2007). La bibliografía recopilada muestra la existencia de retroalimentación entre el clima y los ecosistemas terrestres (Field *et al.* 2007), teniendo efectos, de interés para la restauración, sobre el desarrollo y crecimiento vegetal, el almacenamiento de C en el suelo, la distribución de los ecosistemas y el régimen de perturbaciones; así como también con consecuencias físicas debido al desarrollo de una nueva cubierta vegetal inducida por la restauración, con efectos sobre el albedo (reflectividad de la superficie terrestre) y la disipación de calor (calor latente), que afectan, a su vez, al clima.

Cada ecosistema responderá al incremento de temperatura de acuerdo con el clima regional y de la sensibilidad de los ecosistemas a éstos cambios; pero esta dinámica no es lineal dado que existen procesos de retroalimentación y otros asociados, por ejemplo, a la fertilización nitrogenada o al aumento del CO<sub>2</sub> atmosférico (Dentener *et al.* 2006; Mahowald *et al.* 2008).

Los mecanismos que regulan la sensibilidad de los ecosistemas terrestres al calentamiento global fueron analizados por Luo (2007); el calentamiento extiende la estación de crecimiento de las zonas extra-tropicales, cambia la composición de especies favoreciendo las plantas C<sub>4</sub>, y aumenta el ritmo de crecimiento de las plantas.

Un incremento en el crecimiento demanda, a su vez, más bioelementos (*v. g.*, N) y, como se dijo, un uso más eficiente de los mismos por parte de las plantas. Por otra parte, el calentamiento incrementa la respiración del suelo, lo cual se contrarresta por el efecto del enriquecimiento del CO<sub>2</sub> atmosférico sobre el crecimiento de las plantas, en función de la disponibilidad de N, produciendo pocos cambios en el almacenamiento de C edáfico (Sokolov *et al.* 2008).

Con el incremento del ritmo de crecimiento vegetal la calidad de los tejidos vivos disminuye (esto es, se incrementan las relaciones C:bioelemento) y, con ello, se reduce también la calidad nutricional de la necromasa susceptible a descomponerse (Hessen *et al.* 2004), lo cual reduce la mineralización de bioelementos (con consecuencias sobre la disponibilidad de bioelementos edáficos), lo cual tendrá efectos sobre los procesos de restauración ecológica.

La producción y uso de fertilizantes, el incremento en la extensión del uso de cultivos con capacidad simbiótica para fijar el N atmosférico y la combustión de motores han duplicado la movilización de N en el planeta (Galloway *et al.*

2008). Con ello se incrementó la deposición de N atmosférico, con posibles efectos para el funcionamiento y biodiversidad de los ecosistemas terrestres.

Actualmente se tiene evidencias experimentales relativas a la limitación de la producción primaria neta (PPN) de los ecosistemas terrestres debido a una insuficiente disponibilidad de N edáfico tanto durante la sucesión primaria, como durante la secundaria (LeBauer y Treseder 2008). Por otra parte, la práctica de la roza-tumba-quema durante la preparación de las tierras forestales genera importantes pérdidas de N debido a volatilización (Giardina *et al.* 2000) y el uso posterior de la tierra generalmente acentúa la pérdida del capital total de N en el suelo (McLauchlan 2006). Esta baja disponibilidad de N tras el abandono de las tierras es un aspecto crítico en la restauración de bosques abandonados (Ceccon *et al.* 2003).

A pesar de la dominancia de las especies leguminosas durante la sucesión secundaria el ciclo del N puede que no se haya recuperado, incluso, después de 60 años de instalación, tanto en el trópico seco (Saynes *et al.* 2005) como en el húmedo (Davidson *et al.* 2007). Considerando que (después del C) el N es el bioelemento más demandado por parte de los organismos, un incremento en su deposición atmosférica sin duda afectará las prácticas de la restauración. Se espera que esta mayor deposición de N atmosférico se vaya incrementando en más de un orden de magnitud hasta el año 2050 (Galloway *et al.* 2004). Las evidencias obtenidas en el trópico seco indican que un incremento en la disponibilidad de N tiene consecuencias fisiológicas para el ecosistema, las relaciones tróficas y la regeneración en áreas abandonadas.

Las consecuencias a corto plazo (*v. g.*, 3 años) de un incremento de la deposición de N pudieran ser:

- a. Producir cambios en la circulación de N en el ecosistema (afectando su reabsorción, flujo de N al suelo asociado a la hojarasca, mineralización o pérdidas potenciales de N (Solís y Campo 2004; Campo *et al.* 2007);
- b. Producir cambios en la dinámica del C de la biomasa (incrementando la inmovilización de C en leño, la producción de tejido foliar y la herbivoría; Campo y Dirzo 2003; Campo y Vázquez-Yanes 2004);
- c. No afectar la captura de C edáfico (Gamboa *et al.* 2009);
- d. Producir incrementos en la supervivencia de las plántulas dominantes, reduciendo la biodiversidad (Ceccon *et al.* 2003; Ceccon *et al.* 2004).

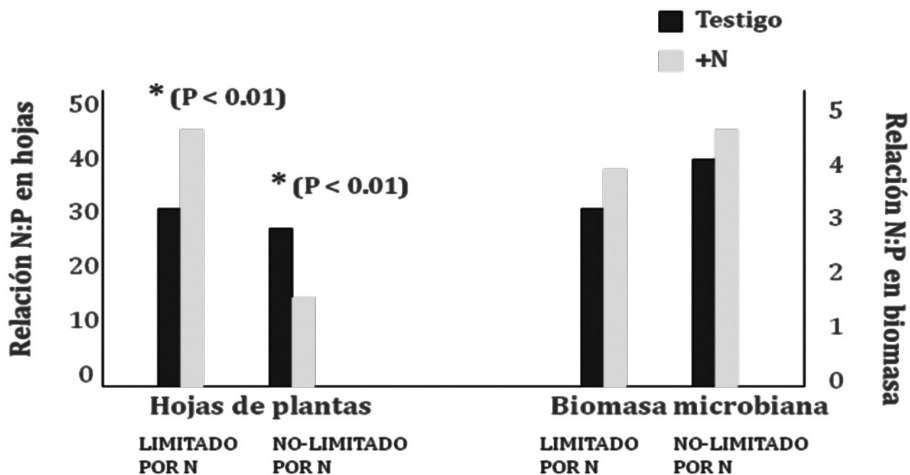
Los cambios en la circulación de N en el ecosistema tienen consecuencias en las relaciones estequiométricas de la biomasa (*sensu* Sterner y Elser 2002; esto es, relación entre bioelementos). Un análisis de los datos recopilados (Fig. 1) ponen de manifiesto la flexibilidad por parte de las plantas y que la dirección de las respuestas parece ser función de si las áreas a restaurar están o no limitadas por baja disponibilidad de N. En contraste, se ha comprobado



una aparente falta de flexibilidad de los microorganismos edáficos, aunque no se puede descartar que en los experimentos realizados en campo se hallan producido involuntariamente cambios de la composición de la biomasa microbiana del suelo, o la existencia de ambos hechos conjuntamente; este aspecto necesita sin duda una investigación más profunda.

Esta alteración en las relaciones estequiométricas podría conducir a cambios en las relaciones planta-atmósfera (por una menor fijación de CO<sub>2</sub> atmosférico durante la producción primaria) y, con ello, exacerbar el cambio en el clima o, por otra parte, reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera al reducir el ritmo de mineralización (Cárdenas y Campo 2007). También, podría afectar el éxito competitivo de las especies con capacidad simbiótica para fijar el N atmosférico (Reich *et al.* 2006) tan utilizadas en la práctica de la restauración ecológica de tierras abandonadas.

Estos estudios, globalmente, ejemplifican la necesidad de realizar evaluaciones en más de un nivel trófico.



**Figura 1.** Efectos de la fertilización nitrogenada sobre la relación N/P de las hojas de los árboles y sobre la biomasa microbiana edáfica en función de la limitación de la producción primaria por baja disponibilidad de N.

### Condiciones deseables

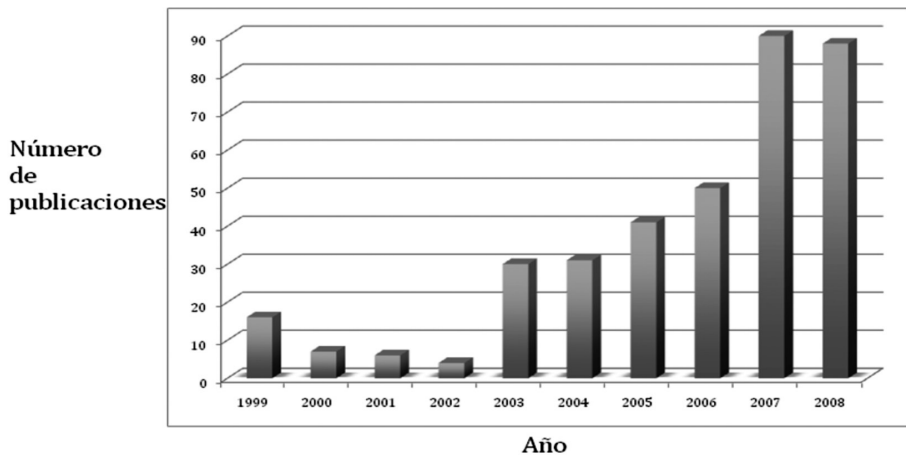
Dado que el cambio climático es hecho real existen numerosos sinergismos entre el cambio del clima, otros cambios globales y los ecosistemas, los cuales afectan los procesos naturales y producen cambios ecológicos. Considerando que estos cambios pueden ocurrir rápidamente los planes y objetivos de restauración no pueden entonces formularse tomando como base a las condiciones prístinas o deseables sin considerar los efectos del cambio climático. Como se ha visto la comunidad científica ha generado abundante

información ecológica respecto a las consecuencias potenciales del cambio climático sobre los ecosistemas que pueden resultar útiles en el fortalecimiento de las bases de la teoría y práctica de la restauración ecológica.

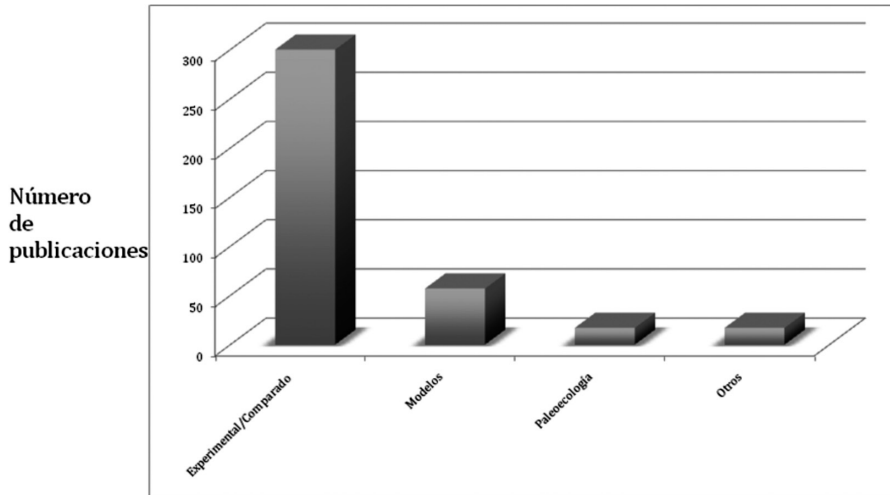
*¿Qué estudios se han hecho que evalúen o, al menos, interpreten las posibles consecuencias del cambio climático desde la perspectiva de la Ecología de la restauración?*

Un análisis de 364 publicaciones, realizado por el autor, correspondientes al período 1999-2008 (I.S.I., Thompson Reuters) muestra un neto incremento del número de publicaciones sobre Ecología de la restauración con el tiempo; y, por otra parte, indica también el impacto que tuvo el tercer Informe del Grupo de Expertos (IPCC 2001) en el desarrollo de la investigación científica y de la práctica referente a la restauración ecológica (Fig. 2).

Los estudios desarrollados son principalmente comparativos (por ejemplo, sitios secos *vs.* húmedos; sitios con mayor *vs.* menor temperatura; *etc.*) y experimentales (generalmente de tipos de trasplantes recíprocos, analizando las respuestas de ecotipos; Fig. 3). Luego siguen en abundancia la formulación de modelos respecto al cambio climático y sus consecuencias ecológicas, así como la discusión del potencial de su influencia para la práctica de la restauración ecológica.

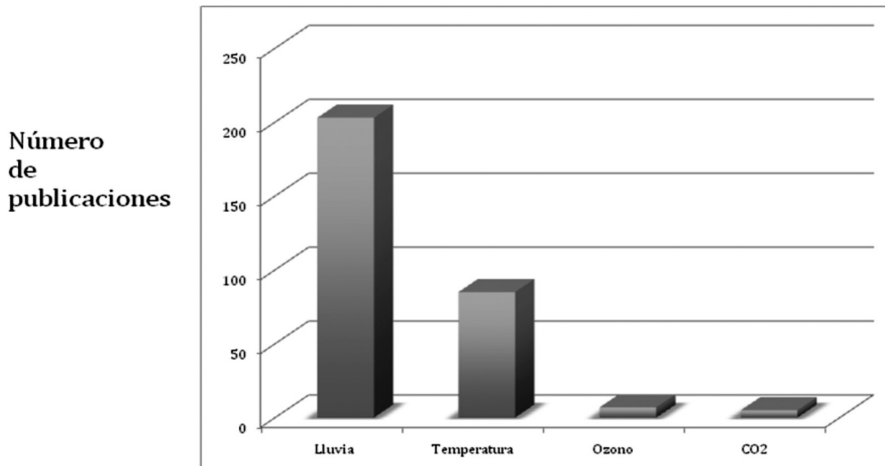


**Figura 2.** Evolución temporal del número de publicaciones sobre Ecología de la restauración y cambio climático.



**Figura 3.** Estudios sobre Ecología de la restauración y cambio climático.

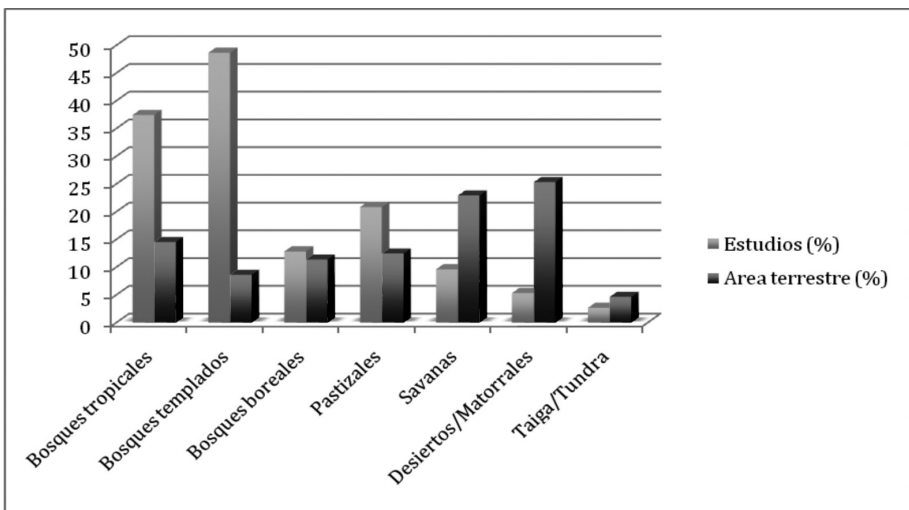
Se exploraron los efectos de los cambios de la pluviometría y de la temperatura media anual (factores abióticos) sobre la Ecología de la restauración; son, sin lugar a dudas, estudios menos costosos que la simulación de cambios en la concentración de CO<sub>2</sub> u ozono, de los cuales existen muy pocos (Fig. 4). Más escasos son los trabajos que exploraron experimentalmente las posibles interacciones entre cambios climáticos y efectos de la fertilización nitrogenada o del incremento del CO<sub>2</sub> atmosférico.



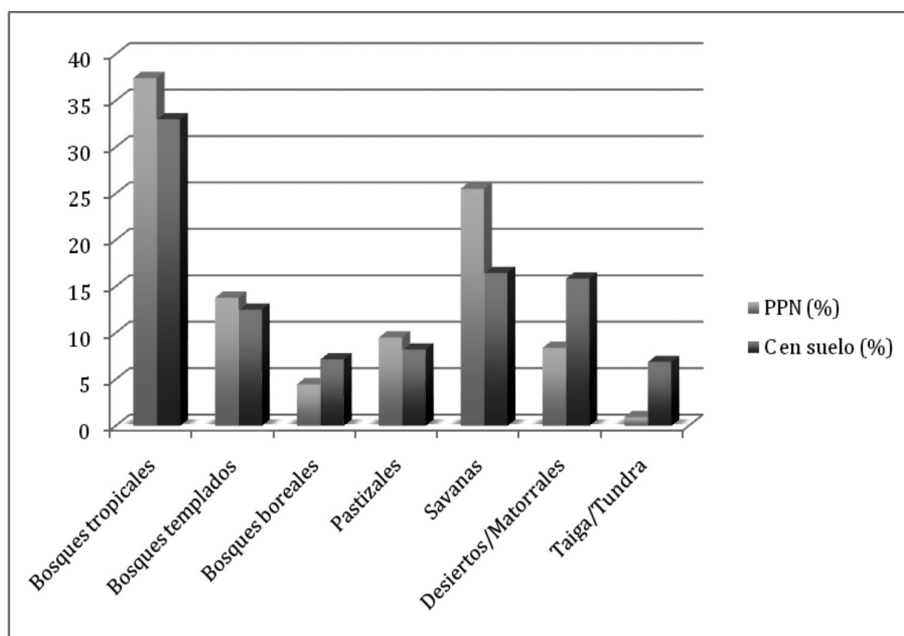
**Figura 4.** Factores explorados en Ecología de la restauración y cambio climático.

En la investigación realizada suele existir un sesgo hacia el estudio de ecosistemas forestales o pastizales, lo cual refleja el interés político y público en la captura de C por los bosques y la fortaleza teórica desarrollada respecto a la biogeoquímica de los pastizales, principalmente del hemisferio del Norte (Fig. 5). Se ha realizado, en términos relativos, poco o muy poco esfuerzo en explorar las consecuencias del cambio climático sobre los ecosistemas áridos o las sabanas.

Un análisis de la abundancia relativa de estudios sobre la contribución relativa de cada ecosistema al ciclo del C terrestre indica que los bosques templados han sido estudiados en mayor proporción respecto a su capacidad total de captura de C, o su capacidad de almacenamiento de C edáfico (Fig. 6). Por otra parte, se puede deducir que existe una urgente necesidad de fortalecer los estudios sobre sabanas, no sólo por su importancia en la captura de CO<sub>2</sub> atmosférico y sus reservas de C terrestre, sino también por el hecho de que los escenarios de cambio climático y de cambios en la distribución de la vegetación pronostican un incremento del área de este ecosistema que suele substituir a los bosques tropicales estacionalmente secos tras su deforestación.



**Figura 5.** Ecosistemas estudiados en Ecología de la restauración y cambio climático.



**Figura 6.** Porcentajes de estudios sobre producción primaria neta (PPN) y C edáfico de los principales ecosistemas terrestres (Sabine *et al.* 2004).

### Consideraciones finales

La restauración hacia las condiciones prístinas de los ecosistemas posee un sesgo con el fin de conservar la máxima biodiversidad y el funcionamiento más equilibrado, además de un mayor almacenamiento de C, que es una de las acciones más urgentes a realizar para mitigar los impactos del cambio climático y dar a las especies y ecosistemas la oportunidad de adaptarse al calentamiento global.

Con este fin nos atrevemos a exponer las siguientes **propuestas**:

- Establecer como meta la restauración del funcionamiento integral de los ecosistemas y la preservación de ecotipos como forma de mantener el capital natural;
- Crear redes de seguimiento de programas de restauración, lo cual permitirá identificar las respuestas ante tendencias de cambio climático y diferenciarlas de aquellas que son meros eventos extremos y no cambio de clima;
- Desarrollar foros de discusión para la creación de un programa de ensayos donde se simulen los cambios pronosticados en los principales vectores del cambio climático global;

- Fortalecer la colaboración entre modeladores del cambio climático y ecólogos de la restauración que conduzca al desarrollo de simulaciones del cambio climático a escala regional y local, y su interacción con los ecosistemas; y, por supuesto,
- Usar modelos de escenarios planificados que contemplen las condiciones deseadas por parte de los equipos de restauradores y consensuadas mediante la participación de los agentes sociales.

## CONCLUSIONES

Los nuevos escenarios ambientales no permiten mantener una adecuada práctica de restauración ecológica si sólo se basa en la utilización de sistemas de referencia, dado que existen cambios climáticos (con inercia en estos cambios) previsiblemente inevitables; además, sus efectos pueden operar antes de que sean perceptibles.

Como responderá cada ecosistema al incremento de la temperatura dependerá del clima regional y de la sensibilidad de los ecosistemas a éstos cambios y procesos de retroalimentación, así como a procesos asociados, fertilización con bioelementos y aumento del CO<sub>2</sub> atmosférico.

Por tanto, es necesario cambiar el paradigma de la Ecología de la restauración de ecosistemas. Para ello, es urgente fortalecer la teoría de la Ecología de la restauración mediante un nuevo enfoque de los experimentos que permitan explorar la evolución de los sistemas ante los cambios esperados, climáticos y en los ciclos biogeoquímicos, con el complemento de programas de seguimiento a largo plazo.

Por otra parte la Ecología de la restauración de ecosistemas ofrece a la Ecología del cambio global un nuevo campo experimental que le permitirá avanzar en la comprensión de las respuestas de los ecosistemas ante el cambio climático u otros cambios globales.

## BIBLIOGRAFÍA

- Campo J., V.J. Jaramillo y J.M. Maass. 1998. Pulses of soil phosphorus availability in a tropical dry forest: effects of seasonality and level of wetting. *Oecologia*, 115: 167-172.
- Campo J. y R. Dirzo. 2003. Leaf quality and herbivory responses to soil nutrient addition in secondary tropical dry forests of Yucatán, Mexico. *J. Trop. Ecol.*, 19: 525-530
- Campo J., E. Solís y M.G. Valencia. 2007. Litter N and P dynamics in two secondary tropical dry forests after relaxation of nutrient availability constraint. *For. Ecol. Manag.*, 252: 33-40.

- Campo J. y C. Vázquez-Yanes. 2004. Effects of nutrient limitation on aboveground carbon dynamics during tropical dry forest regeneration in Yucatán, Mexico. *Ecosystems*, 7: 311-319.
- Cárdenas I. y J. Campo. 2007. Foliar nitrogen and phosphorus resorption and decomposition in the nitrogen-fixing tree *Lysiloma microphyllum* in primary and secondary seasonally tropical dry forests in Mexico. *J. Trop. Ecol.*, 23: 107-113.
- Ceccon E., P. Huante y J. Campo. 2003. Effects of nitrogen and phosphorus fertilization on the survival and recruitment of seedling of dominant tree species in two abandoned tropical dry forests in Yucatán, Mexico. *For. Ecol. Manag.*, 182: 387-402.
- Ceccon E., S. Sánchez y J. Campo. 2004. Tree seedling dynamics in two tropical abandoned dry forests of differing successional status in Yucatan, Mexico: a field experiment with N and P fertilization. *Plant Ecol.*, 170: 277-285.
- Daily G.C. 1995. Restoring value to the World's degraded lands. *Science*, 269: 350-354.
- Davidson E.A., C.J. Reis de Carvalho, A.M. Figueira, F.Y. Ishida, J.P.H.B. Ometto, G.B. Nardoto, R.T.Saba, S.N. Hayashi, E.C. Leal, I.C.G. Vieira y L.A. Martinelli. 2007. Recuperation of nitrogen cycling in Amazonian forests following agricultural abandonment. *Nature*, 447: 995-999.
- Dentener F., J. Drevet, J.F. Lamarque, I. Bey, B. Eickhout, A.M. Fiore, D. Hauglustaine, L.W. Horowitz, M. Krol, U.C. Kulshrestha, M. Lawrence, C. Galy-Lacaux, S. Rast, D. Shindell, D. Stevenson, T. Van Noije, C. Atherton, N. Bell, D. Bergman, T. Butler, J. Cofala, B. Collins, R. Doherty, K. Ellingsen, J. Galloway, M. Gauss, V. Montanaro, J.F. Müller, G. Pitari, J. Rodríguez, M. Sanderson, F. Solomon, S. Strahan, M. Schultz, K. Sudo, S. Szopa y O. Wild. 2006. Nitrogen and sulfur deposition on regional and global scales: A multimodel evaluation. *Global Biogeochem. Cycles*, 20: GB4003.
- Easterling W.E. (Ed.). 2007. Climate change and the adequacy of food and timber in the 21<sup>st</sup>. Century. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 104: 19679-708.
- Falk D.A., M.A. Palmer y J.B. Zedler. Editores. 2006. *Foundations of restoration ecology*. Island Press, Washington D.C. 364 pp.
- Field C.B., D.B. Lobell, H.A. Peters y N.R. Chiariello. 2007. Feedbacks of terrestrial ecosystems to climate change. *Annu. Environ. Resour.*, 32: 1-29.
- Gamboa A.M., C. Hidalgo, F. de León, J.D. Etchevers, J.F. Gallardo y J. Campo. Nutrient addition differentially affects soil carbon sequestration in secondary tropical dry forests: Early- vs. late-succession stages. *Restoration Ecol.*, D.o.i.: 10.1111/j.1526-100X.2008.00432.x.
- Galloway J.N., F.J. Dentener, D.G. Capone, E.W. Boyer, R.W. Howarth, S.P. Seitzinger, G.P. Asner, C.C. Cleveland, P.A. Green, E.A. Holland, D.M. Karl, A.F. Michaels, J.H. Porter, A.R. Townsend y C.J. Vöosmarty. 2004. Nitrogen cycles: past, present, and future. *Biogeochem.*, 70: 153-226.
- Galloway J.N., A.R. Townsend, J.W. Erisman, M. Bekunda, Z.C. Cai, J.R. Freney, L.A. Martinelli, S.P. Seitzinger y M. Sutton. 2008. Transformation of the nitrogen cycle: Recent trends, questions, and potential solutions. *Science*, 320: 889-892.

- Giardina C.P., R.L. Sanford, I.C. Dockersmith y V.J. Jaramillo. 2000. The effects of slash burning on ecosystem nutrients during the land preparation phase of shifting cultivation. *Plant & Soil*, 220: 247-260.
- Hessen D.O., G.I. Agren, T.R. Anderson, J.J. Elser y P.C. de Ruiter. 2004. Carbon sequestration in ecosystems: the role of stoichiometry. *Ecology*, 85:1179-1192.
- Hobbs R. y K. Suding. 2009. *New models of ecosystem dynamics and restoration*. Island Press, Washington D.C., 366 pp.
- IPCC. 2000. *Special report on emission scenarios (SRES)*. N. Nakicenovic y R. Swart (eds.). Cambridge University Press, Cambridge. 570 pp.
- IPCC. 2007a. *Climate change 2007: The physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor, y H.L. Miller (eds.). Cambridge University Press, Cambridge. 996 pp.
- IPCC. 2007b. *Climate change 2007: Impacts, adaptation, and vulnerability. Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. M.L. Parry, O.F. Canziani, J.P. Palutikof, P.J. van der Linden y C.E. Hanson (ed.). Cambridge University Press, Cambridge. 976 pp.
- Jones C., J. Lowe, S. Liddicoat y R. Betts. 2009. Committed terrestrial ecosystem changes due to climate change. *Nature GeoSci.*, 2: 484-487.
- Körner C., J. Morgan y R. Norby. 2007. *CO<sub>2</sub> fertilization: When, where, how much?* En: J.G. Canadell, D.E. Pataki y L.F. Pitelka (eds.). *Terrestrial ecosystems in a changing World*. Springer, New York, 9-21 pp.
- LeBauer D.S. y K.K. Treseder. 2008. Nitrogen limitation of net primary productivity in terrestrial ecosystems is globally distributed. *Ecology*, 89: 371-379.
- Leemans R., B. Eickhout, B. Strengers, L. Bouwman y M. Schaeffer. 2002. The consequences of uncertainties in land use, climate and vegetation responses on the terrestrial carbon. *Sci. China Ser. C Life Sci.*, 45: 126-141.
- Luo Y. 2007. Terrestrial carbon-cycle feedback to climate warming. *Annu. Rev. Ecol. Evol. Syst.*, 38: 683-712.
- Mahowald N., T.D. Jickells, A.R. Baker, P. Artaxo, C.R. Benitez-Nelson, G. Bergametti, T.C. Bond, Y. Chen, D.D. Cohen, B. Herut, N. Kubilay, R. Losno, C. Luo, W. Maenhaut, K.A. McGee, G.S. Okin, R.L. Siefert y S. Tsukuda. 2008. Global distribution of atmospheric phosphorus sources, concentrations and deposition rates, and anthropogenic impacts. *Global Biogeochem. Cycles*, 22: GB4026.
- McLauchlan K. 2006. The nature and longevity of agricultural impacts on soil carbon and nutrients: A review. *Ecosystems*, 9: 1364-1382.
- Ramankutty N., A.T. Evan, C. Monfreda y J.A. Foley. 2008. Farming the planet: 1. Geographic distribution of global agricultural lands in the year 2000. *Global Biogeochem. Cycles*, 22: GB1003.
- Reich P.B., B.A. Hungate y Y. Luo. 2006. Carbon-nitrogen interactions in terrestrial ecosystems in response to rising atmospheric carbon dioxide. *Annu. Rev. Ecol. Evol. Syst.*, 37: 611-636.



- Sabine C.L., M. Heimann, P. Artaxo, D.C.E. Bakker, C.T.A. Chen, C.B. Field, N. Gruber, C. Le Quéré, R.G. Prinn, J.E. Richey, P. Romero Lankao, J.A. Sathaye y R. Valentini. 2004. Current status and past trends of the global carbon cycle. En: C.B. Field y M.E. Raupach (eds.). *The global carbon cycle. Integrating humans, climate, and the natural World*. Island Press, Washington, 17-44 pp.
- Saynes V., C. Hidalgo, J.D. Etchevers y J.E. Campo. 2005. Soil C and N dynamics in primary and secondary seasonally dry tropical forests in Mexico. *Appl. Soil Ecol.*, 29: 282-289.
- Society for Ecological Restoration International (S.E.R.I.)*. Grupo de trabajo sobre Ciencia y Políticas. 2004. *Principios del S.E.R.I. sobre restauración ecológica*. S.E.R.I., Tucson (USA). 16 pp.
- Sokolov A.P., Kicklighter, David W., Melillo, Jerry M., Felzer, Benjamin S., Schlosser, C. Adam, Cronin TW. 2008. Consequences of considering carbon-nitrogen interactions on the feedbacks between climate and the terrestrial carbon cycle. *J. Clim.*, 21: 3776-3796.
- Solis E. y J. Campo. 2004. Soil N and P dynamics in two secondary tropical dry forests after fertilization. *For. Ecol. Manage.*, 195: 409-418.
- Stener R.W. y J.J. Elser. 2002. *Ecological stoichiometry. The biology of elements from molecules to biosphere*. Princenton University Press, Princenton. 437 pp.
- van Andel J. y J. Aronson. Editores. 2006. *Restoration ecology: the new frontier*. Blackwell, Oxford. 312 pp.
- Voroney R.P. 2007. *The soil habitat*. En: E.A. Paul (ed.). *Soil Microbiology, Ecology, and Biochemistry*. Academic Press, Burlington (Gran Bretaña). Pp.: 25-49.



# APLICACIÓN DE MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA EN LA CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE MATERIAL PARTICULADO

M<sup>a</sup>. Cristina Castañón Bautista<sup>1</sup>,  
José Chávez Carvayar<sup>2</sup> y Gerardo César Díaz Trujillo<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Centro de Ingeniería y Tecnología, Unidad Valle de las Palmas, Universidad Autónoma de Baja California (Méjico). <crisnacastanon@prodigy.net.mx>. <sup>2</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Cd. Universitaria, México D.F. 04510 (Méjico). <josech@servidor.unam.mx>. <sup>3</sup>Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Calzada Universidad 14418 Parque Industrial Internacional, Mesa de Otay, Tijuana 22390 (B. C., Méjico). <gerardodiaz@uabc.mx>.

**Resumen:** En los últimos años se ha producido un incremento en la investigación en lo concerniente a material particulado, aunque se enfocan directamente sobre partículas con tamaño entre 10 y 2.5  $\mu\text{m}$ ; pero también es importante se extiendan estos estudios al material particulado de menor tamaño, debido a su afectación sobre la salud pública. Para caracterizar morfología de materiales se usa la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica aplicada directamente bajo determinadas condiciones de trabajo, siendo una técnica de fortalecimiento de análisis morfológico del material particulado al presentar una mayor resolución y poder observar nanopartículas (de tamaño medio de 1 nm). En el presente trabajo se ofrecen resultados del proceso de caracterización de material particulado muestreado en una zona de la ciudad de Tijuana (Méjico), utilizándose paralelamente el Análisis Químico Multielemental por la técnica nuclear de Partículas Inducidas por Emisión de Rayos X (PIXE), Análisis Morfológico por Microscopía Electrónica de Barrido/Dispersión de Energías por Rayos X (SEM/EDX) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). Con base a los resultados obtenidos se puede considerar que la aplicación de AFM permite llegar a considerar dicha técnica como un complemento que permite obtener información morfológica y que puede permitir evaluar de forma más efectiva la distribución de nanopartículas y su conformación tridimensional.

*Palabras clave:* Morfología partículas, PM<sub>2.5</sub>, Partículas atmosféricas.

## ***Applied Atomic Force Microscopy (AFM) in the morphological characterization of particulated matter***

*Abstract:* In recent years there has been an increase in research with regard to particulate matter, although studies directly focus on particles with size between 10 and 2.5  $\mu\text{m}$ , extending the study of smaller particulate matter due to its involvement on public health. The technique of Atomic Force Microscopy (AFM) is applied directly to characterize morphology

*of materials under certain conditions, and can be used as a strengthening technique for morphological analysis of particulate matter, since it is a technique that presents a higher degree of resolution to observe nanoparticles of average size of 1 nm. This paper present results of the characterization of particulate material sampled in an area of Tijuana, Baja California (México), where they are used in parallel, multi-element chemical analysis by nuclear techniques for Particle Induced X-Ray emission (PIXE), Analysis Morphological by Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-Ray (SEM/EDX) and Atomic Force Microscopy (AFM). Based on the results, one can consider that the application of AFM leads to consider this technique as an adjunct for obtaining morphological information and can allow more effectively assess the distribution of nanoparticles and their three-dimensional conformation.*

*Key words: Particle morphology, PM<sub>2.5</sub>, Atmospheric particles.*

## INTRODUCCIÓN

### 1.1. Contaminantes atmosféricos

La atmósfera constituye un mecanismo de defensa de la tierra como protección de las radiaciones procedentes del Sol; es una envoltura gaseosa donde la densidad de los gases desciende con la altitud, de tal manera que la mitad de la masa de la atmósfera se encuentra en la primera capa hasta una altura de aproximadamente 5 km. La temperatura también varía con la altitud y esto permite dividir la atmósfera en capas. De éstas la más importante es la tropósfera, donde se desarrolla la vida y los procesos meteorológicos que determinan el clima (Estevan 1989).

La atmósfera tiene capacidad limitada para asimilar y dispersar los contaminantes emitidos por fuentes naturales y antropogénicas cuya concentración en el ambiente dependerá del zona de emisión y de los procesos atmosféricos de transporte (Siskos *et al.* 2003).

La exposición de la población a los contaminantes atmosféricos se remonta al siglo IV, cuando en las casas se empezó a utilizar carbón, incrementándose su uso con el desarrollo industrial y generando contaminantes tales como partículas, CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, algunos metales pesados e hidrocarburos no quemados.

En este sentido, actualmente, las partículas son consideradas como uno de los contaminantes primarios más importantes y de acuerdo a las autoridades en la materia, son consideradas como contaminante criterio debido a los efectos sobre la salud humana y el ambiente.

El tamaño y composición de las partículas está limitado por la fuente de origen, procesos atmosféricos (condensación, evaporación, coagulación, reacciones químicas y fotoquímicas), factores meteorológicos, topografía del

sitio de estudio y propiedades del material particulado: Densidad, forma e higroscopicidad, principalmente (Fang *et al.* 2003; Tsai *et al.* 2005).

Las partículas generadas de forma natural pueden estar constituidas por emisiones del suelo, mar, biomasa, esporas, microorganismos, microfósiles, virus, erupciones volcánicas, por mencionar algunos. En relación a las partículas de origen antropogénico se pueden generar a través de diversos procesos de combustión (domésticos, industriales), actividades agrícolas e industriales, incendios forestales, reacciones fotoquímicas de los contaminantes primarios en la atmósfera: óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>) y óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>); entre otros. Se estima que el tráfico, incendios forestales, y emisiones del suelo son fuentes significativas que contribuyen a las emisiones de material particulado (Hopke *et al.* 2007; Viana *et al.* 2007).

Durante los pasados años las investigaciones se enfocaron hacia el estudio de las partículas suspendidas totales (PST), hasta que se demostró que el grado de riesgo para la salud generado por partículas finas, bien menores de 2,5 µm (Freitas *et al.* 2003) o entre los 2,5 y 10 µm (Buckley *et al.* 2004). Por su tamaño las partículas finas pueden ingresar fácilmente en los alvéolos pulmonares donde se depositan y ocasionan lesiones graves en los tejidos blandos. La composición química de estas partículas es un factor que determina el grado de toxicidad y riesgo para la salud.

A nivel internacional la *World Health Organization (W.H.O.)* indica un valor máximo permitido para material particulado menor a 10 µg m<sup>-3</sup> para periodos anuales y de 25 µg m<sup>-3</sup> durante periodos de 24 horas, a nivel nacional; se consideran los datos referenciados por la Norma Oficial Mexicana NOM-025-SSA1-1993; 15 µg m<sup>-3</sup> de media anual y 65 µg m<sup>-3</sup> en un promedio de 24 h. En la Tabla 1 se da referencia a los valores máximo permisibles de calidad de aire a nivel internacional.

**Tabla 1.** Climatología del Estado de Baja California (Méjico)

Tipo o subtipo	Superficie estatal (%)
Templado subhúmedo, con lluvias en invierno	2,33
Semifrío subhúmedo con lluvias en invierno	4,12
Seco templado	24,31
Muy seco muy cálido y cálido	19,17
Muy seco semicálido	34,13
Muy seco templado	15,94

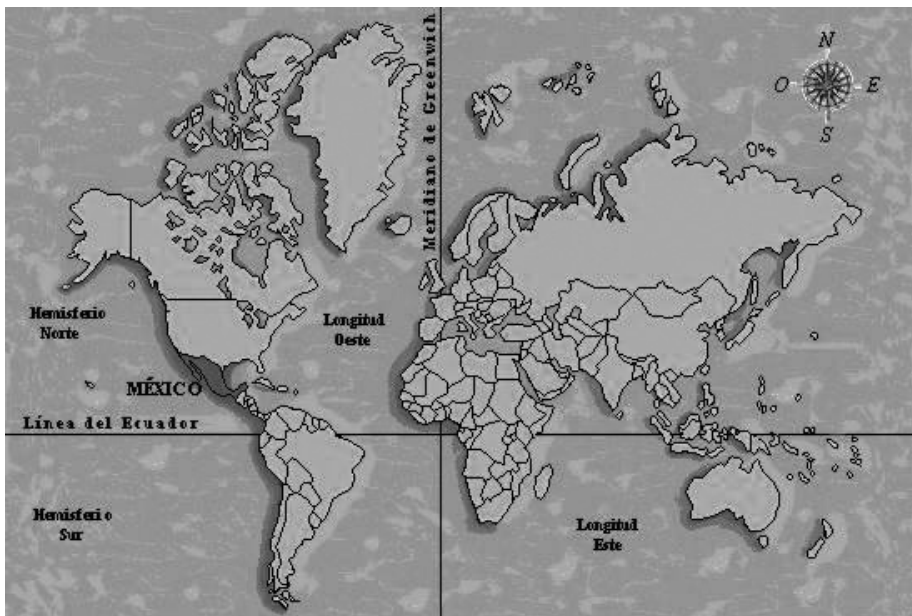
Fuente: <<http://mapserver.inegi.gob.mx/geografia/espanol/estados/bc/climas2.cfm>>.

Es importante mencionar que las partículas mayores a  $10\mu\text{m}$  son afectadas por la gravedad, mientras que los procesos de difusión atmosférica impactan en el material particulado menor de  $10\mu\text{m}$  (Fang *et al.* 2003). Las partículas menores a  $2.5\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2.5}$ ), pueden permanecer en la atmósfera por largo tiempo antes de que precipiten o sean eliminadas.

## 1.2. Condiciones climatológicas del estado de Baja California (Méjico)

El Estado de Baja California se encuentra ubicado en el Noroeste de México y ocupa la porción Norte de la península del mismo nombre. Sus coordenadas extremas son:  $32^{\circ} 43'$  y  $28^{\circ} 00'$  de latitud Norte,  $112^{\circ} 47'$  y  $117^{\circ} 07'$  de longitud Oeste. Limita al Norte con los Estados Unidos de América (USA), Sonora y el Golfo de California; al Este con el Golfo de California; al Sur con Baja California Sur y el Océano Pacífico y al Oeste con el Océano Pacífico. El Estado de Baja California está integrado por cinco municipios y representa el 3.7 % de la superficie del país (INEGI 2006). En la Fig. 1 se presenta un mapa de la situación de México en el contexto internacional.

Ensenada se ubica a  $31^{\circ} 52'$  de latitud Norte y a  $116^{\circ} 36'$  de longitud Oeste y se asienta a una altura de 20 m s.n.m. Mexicali es la capital del Estado y cabecera del mismo nombre; se ubica al Noreste del Estado a los  $32^{\circ} 39'$

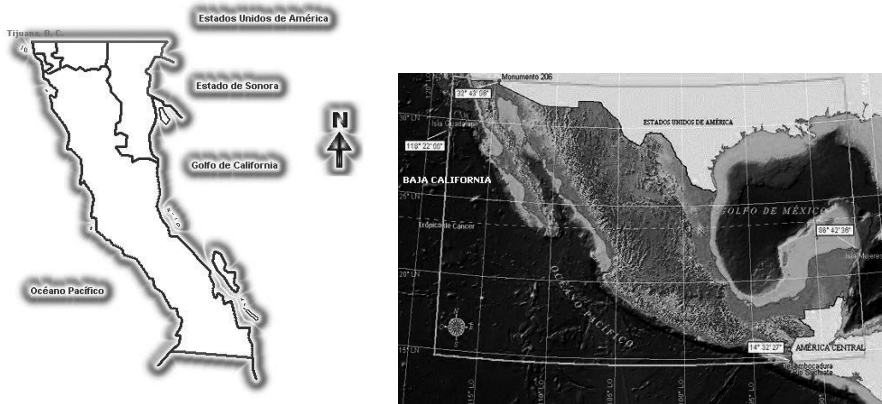


<http://mapserver.inegi.org.mx/geografia/espanol/datosgeogra>.

**Figura 1.** Ubicación de Méjico en el mundo.

de latitud Norte y a los  $115^{\circ} 28'$  de longitud Oeste a una altura de 10 m s.n.m. Tecate se encuentra al Norte del Estado a los  $32^{\circ} 34'$  de latitud Norte y a los  $116^{\circ} 38'$  de longitud Oeste, su altitud es de 540 m s.n.m. Tijuana es una de las ciudades fronterizas más importantes del país. Las coordenadas geográficas del municipio de Tijuana se ubican entre los  $32^{\circ} 34'$  y  $32^{\circ} 22'$  de latitud Norte y los  $116^{\circ} 35'$  y  $117^{\circ} 07'$  de longitud Oeste. Playas de Rosarito, la ciudad más joven, se encuentra en las coordenadas  $32^{\circ} 21'$  de latitud Norte y  $117^{\circ} 03'$  de longitud Oeste. En la Fig. 2 se ofrecen mapas territoriales de México y Baja California.

Los climas predominantes en el Estado de Baja California son secos y extremos. Las lluvias son escasas en la mayor parte del estado. En las costas del Golfo de California se presenta la menor incidencia de precipitación del país, en particular en la zona del delta del río Colorado, con registros medios anuales cercanos a los  $40 \text{ mm año}^{-1}$  de precipitaciones. La presencia de altitudes importantes a lo largo de la cadena montañosa de Juárez y San Pedro Mártir condiciona climas templados y semifríos, ambos subhúmedos en las cimas y mesetas altas. Una característica relevante de la climatología peninsular es la presencia en toda su porción central y occidental y al Oeste de las laderas orientales de las mencionadas sierras, de climas secos cuyos regímenes de lluvias son invernales. Tal distribución de lluvias afecta también a los climas templados y de las cumbres serranas y a los muy secos, excepto los de la costa del Golfo de California. En la Tabla 2 se presenta un resumen de datos climatológicos del estado de Baja California.



<[www.elocal.gob.mx/work/templates/enciclo/bajacalifornia/municipios](http://www.elocal.gob.mx/work/templates/enciclo/bajacalifornia/municipios)>;

<<http://mapserver.inegi.org.mx/geografia/espanol/datosgeogra>>.

**Figura 2.** Ubicación del Estado de Baja California (Méjico).

Los factores geográficos, en especial la topografía y los parámetros meteorológicos tales como las condiciones del viento: velocidad, dirección, temperatura, variación de la temperatura con la altura; son principalmente los factores que condicionan la dispersión de la contaminación atmosférica. Esta situación puede ser más compleja si el sitio de interés es una zona costera, debido a los contrastes de temperatura tierra/océano generados por la brisa marina (Jonsson *et al.* 2004; Querol *et al.* 2004). En este sentido, es importante mencionar que en el caso de la ciudad de Tijuana, de acuerdo con Jáuregui (1981), quien señaló que, una vez que anochece, la brisa-viento es débil y en las primeras horas de la mañana los contaminantes arrojados en la atmósfera de Tijuana tienden a ser dirigidos hacia el Noroeste de la ciudad, esto es, a San Ysidro (ya en California, USA); después del mediodía, una vez que se establece el movimiento de brisas del Oeste los contaminantes comienzan a ser transportados por el flujo inverso, en dirección a Tijuana.

Un aspecto importante de mencionar es la condición Santa Ana, caracterizada por vientos secos y calidos que ocurren de tierra a mar y provenientes de regiones desérticas durante los meses de Octubre y Marzo con intensidades de hasta 80 km h<sup>-1</sup>, además de presentarse altas temperaturas, extremadamente baja humedad y condiciones de cielo completamente despejado (<[www.wrh.noaa.gov/sgx/spanish/viento.html](http://www.wrh.noaa.gov/sgx/spanish/viento.html)>). El promedio anual de la componente principal del viento frente a las costas de California y Baja California en el Pacífico es predominantemente hacia el Sureste (Castro *et al.* 2003).

**Tabla 2.** Estándares de calidad de aire

Organismo	PM <sub>2.5</sub> (µm m <sup>-3</sup> )	Periodo
World Health Organization (W.H.O.)	10	Anual
	25	Promedio 24 horas
Secretaría de Salud Mexicana (NOM-025-SSA1-1993)	15	Anual
	25	Promedio 24 horas

Fuente: <[www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/en/print.html](http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/en/print.html)> y <[www.salud.gob.mx](http://www.salud.gob.mx)>.

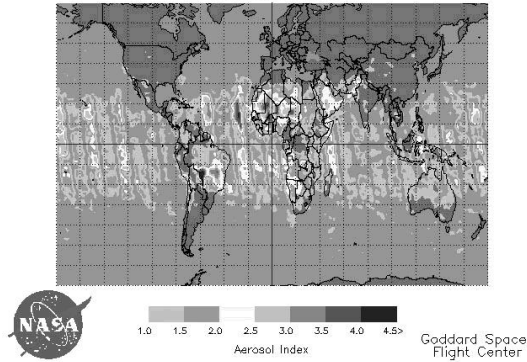
## MATERIAL Y MÉTODOS

### 2.1. Área de muestreo

El sitio de estudio se encuentra localizado en la parte Sureste del municipio de Tijuana, en la colonia Mariano Matamoros en una zona donde los usos del suelo predominantes son habitacional, comercial e industrial. El área de estudio se ubica a aproximadamente a 20 km de la línea internacional con

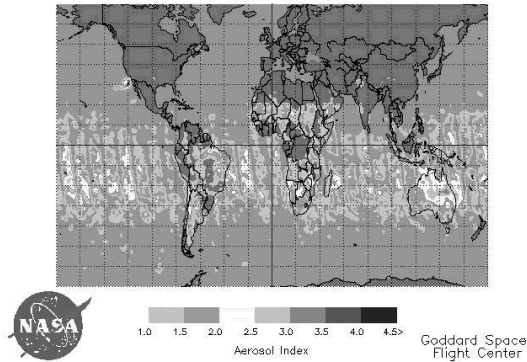


Earth Probe TOMS Version 8 Aerosol Index  
on September 26, 2003



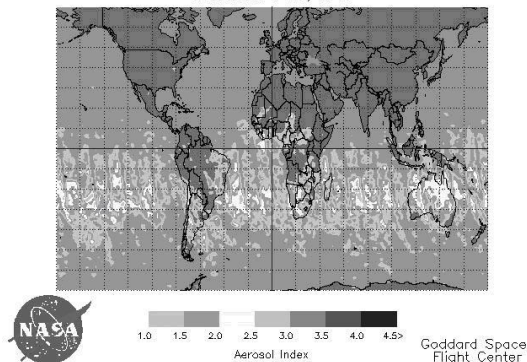
[ftp://toms.gsfc.nasa.gov/pub/eptoms/images/aerosol/Y2003/IM\\_aersl\\_ept\\_20030926.png](ftp://toms.gsfc.nasa.gov/pub/eptoms/images/aerosol/Y2003/IM_aersl_ept_20030926.png)

Earth Probe TOMS Version 8 Aerosol Index  
on October 26, 2003



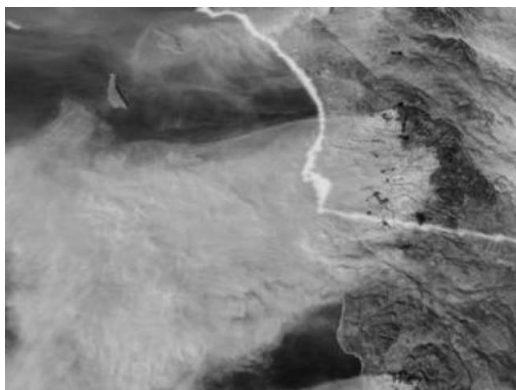
[ftp://toms.gsfc.nasa.gov/pub/eptoms/images/aerosol/Y2003/IM\\_aersl\\_ept\\_20031026.png](ftp://toms.gsfc.nasa.gov/pub/eptoms/images/aerosol/Y2003/IM_aersl_ept_20031026.png)

Earth Probe TOMS Version 8 Aerosol Index  
on November 26, 2003

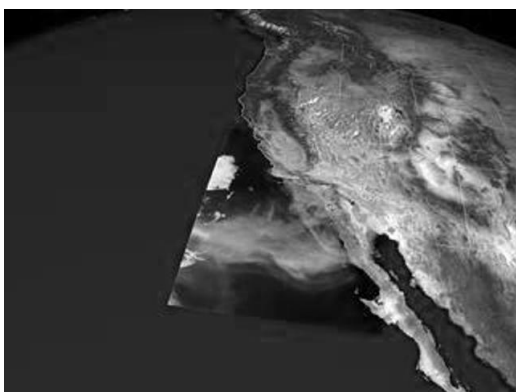


[ftp://toms.gsfc.nasa.gov/pub/eptoms/images/aerosol/Y2003/IM\\_aersl\\_ept\\_20031126.png](ftp://toms.gsfc.nasa.gov/pub/eptoms/images/aerosol/Y2003/IM_aersl_ept_20031126.png)

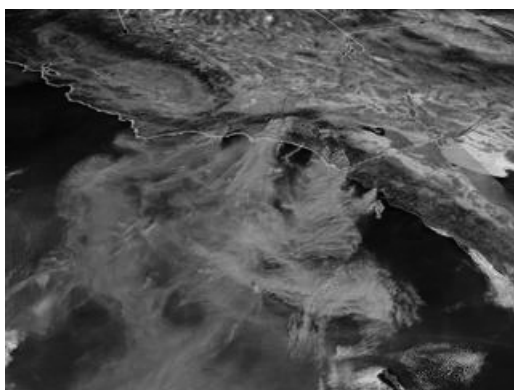
**Figura 3.** Imágenes globales de índice aerosoles tomadas en diferentes fechas.



<[http://sus.gsfc.nasa.gov/vis/a000000/a002800/a002845/calfires\\_firepix.0120\\_web.jpg](http://sus.gsfc.nasa.gov/vis/a000000/a002800/a002845/calfires_firepix.0120_web.jpg)>



<[http://sus.gsfc.nasa.gov/vis/a000000/a002800/a002842/oct26fire\\_2560x1920.0120\\_web.jpg](http://sus.gsfc.nasa.gov/vis/a000000/a002800/a002842/oct26fire_2560x1920.0120_web.jpg)>



<[http://sus.gsfc.nasa.gov/vis/a000000/a002800/a002858/print\\_toms.0352\\_web.jpg](http://sus.gsfc.nasa.gov/vis/a000000/a002800/a002858/print_toms.0352_web.jpg)>

**Figura 4.** Imágenes de satélite (fecha: 26 de Octubre de 2003).

Estados Unidos, específicamente con el condado de San Diego (California, USA). De acuerdo a datos del INEGI (2006) el sitio de estudio ocupa el octavo lugar en población de Baja California, con 17.439 habitantes, conformando la ciudad un total de 600 colonias.

Durante el mes de Octubre del 2003 en el área de estudio se observó una capa densa y grisácea con precipitación seca compuesta principalmente de cenizas, las cuales afectaron el desarrollo de la actividad económica y académica de la ciudad de Tijuana, lo que motivó el llevar a cabo un proceso de investigación del material particulado presente en la zona. En la secuencia de la Fig. 3 se presenta una serie de imágenes satelitales que permiten llevar a cabo una visión de las condiciones que presentaba la zona en lo que respecta a niveles de presencia de aerosoles, apreciándose que es la única zona Norte del continente americano que ubica una existencia considerable de niveles de aerosoles en el área ubicada en el Sur de California (USA) y Norte de Baja California (México).

Realizándose un acercamiento a dicha zona se puede apreciar en la Fig. 4 la ubicación de las zonas generadoras de emisiones y que al transcurrir un promedio de 48 h la pluma de aerosoles tiende a ser desplazada hacia el Oeste del continente americano, debido a las condiciones climatológicas predominantes en dicho periodo de tiempo.

Acercándose más la superficie terrestre la Fig. 5 presenta una fotografía tomada a aproximadamente a 10,00 km de altura, donde se puede apreciar la pluma de contaminación presente en la zona.

## 2.2. Zona de Muestreo y técnicas de caracterización

La zona de muestreo se eligió conforme las siguientes características: a) zona densamente habitacional; b) tránsito vehicular constante y continuo, c) carreteras semientrepavadas; y d) flujo de viento circular en el transcurso



**Figura 5.** Fotografía de vista aérea de zona fronteriza de la ciudad de Tijuana (Baja California, Méjico) y San Diego (California, USA).

de 24 h NE-SE. En la Fig. 6 se presenta un mapa geográfico que permite ubicar la zona de muestreo.

El equipo utilizado para la toma de muestras actuó durante un periodo consecutivo de 7 días en una época en la cual se apreció en la zona una neblina que fue producto de una acumulación de gases y/o partículas que se atribuyen (en cierto grado) a los incendios sucedidos en el Sur de California. Se tomaron muestras de manera consecutiva durante 7 días, utilizando un filtro anillado de diámetro de 37 mm de Teflón PTFE para un tamaño de partícula de menor o igual a  $2,5 \mu\text{m}$ , utilizando un muestreador de tipo Dicotómico *TEOM 1400A* de volumen medio y mediante un flujo de  $16,67 \text{ L min}^{-1}$ .

La determinación microelemental se llevó a cabo mediante la aplicación de la técnica no destructiva de Emisión de Partículas Inducida por Rayos X (PIXE) y en lo que se refiere a estudio morfológico, se aplicaron dos técnicas; Microscopía Electrónica de Barrido acoplada con Energía de Dispersión de Rayos X (MEB/EDX) y Microscopía de Fuerza Atómica; para la primera técnica se utilizó una sección circular de cada filtro de, aproximadamente, 10 mm de diámetro; y en la segunda se llevó a cabo la selección de una muestra de  $1 \text{ cm}^2$  del mismo filtro de membrana de Teflón y se colocó en portamuestras para realizar el análisis a través de la técnica de contacto directo. El principio de la técnica se basa en un proceso mecano-óptico que detecta fuerzas a nivel atómico (del orden de los nanoNewton) a través de la medición óptica del movimiento de un *cantilever* (una pequeña punta con un cristal de forma piramidal, usualmente duro con un sensor terminado en una punta) sobre la superficie de la muestra y midiendo luego la fuerza atómica entre ambas. Se aplicó la técnica de contacto que es un modo de barrido que provee retroalimentación, en tanto que la repulsión entre el *cantilever* y la muestra permanece constante; de la intensidad de la retro-alimentación se midió la altura.



Fuente: <[www.tijuana.gob.mx/Dependencias/implan](http://www.tijuana.gob.mx/Dependencias/implan)>.

**Figura 6.** Vista área del área de estudio.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Análisis químico microelemental (PIXE)

De acuerdo con los resultados del análisis microelemental por medio de PIXE se observó la presencia predominante de:  $S > Si > Cl > Ca$ , como se muestra en la Tabla 3, relacionándose conforme a criterios de Chan *et al.* (2004), Zhuang *et al.* (2004), Hopke *et al.* (2007) y Kim *et al.* (2007); las fuentes potenciales de generación de partículas están asociadas al tráfico vehicular, resuspensión de polvo, quema de biomasa e incendios forestales.

**Tabla 3.** Composición microelemental y su relación con fuentes potenciales ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ).

Fuente potencial	Elemento	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Quema de biomasa, incendios forestales	Cl	0,36
	K	0,22
Industria, tráfico vehicular	S	1,39
	Zn	0,01
	Cu	0,02
	Fe	0,16
	Cr	0,01
Resuspensión de polvo	Si	0,97
	Fe	0,16
	Ca	0,35
	Ti	0,09
	Mn	0,01
<b>Total</b>		46,82

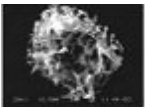
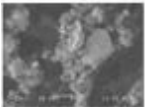
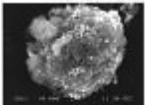

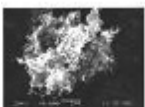
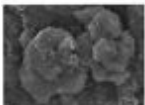
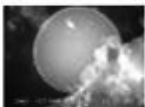

### 3.2. Análisis morfológico y composición química semicuantitativa (SEM/EDX)

El análisis morfológico y semicuantitativo permitió, en principio, llevar a cabo un análisis químico cualitativo y aspecto general del material particulado. En la Tabla 4 se puede apreciar un resumen de micrografías que permite observar el aspecto morfológico de las partículas que tiende a ser representativo del material analizado en general.

Del análisis morfológico realizado sobre varios tipos de partículas se puede distinguir aquellas de origen biológico, principalmente esqueletos de diatomeas y escamas de lepidópteros y pólenes, así como partículas esféricas multiporosas y esféricas homogéneas. Además, la ocurrencia

frecuente de agregados de nanopartículas y conglomerados de partículas de diversos tamaños y formas.

**Tabla 4.** Morfología observada en el sitio.

Morfología característica	Descripción	Composición semicuantitativa (%)	
	Partícula aislada de aspecto poroso	C O	70,9 24,9
	Agregado de nanopartículas y partícula multiangular con bordes afilados	C O Si	16,8 56,2 15,7
	Agregado de partícula	C O	64,5 24,4
	Material particulado aislado y formando conglomerados, con morfología principalmente irregular	C O Si	No disponible
	Nanopartículas conformando aglomerado de mayor tamaño	C O	71,8 26,8
	Agregado de micropartículas de aspecto rugoso y aglomerado formado por estructuras de geometría regular	O S Ca	No disponible
	Aerosol de aspecto simétrico homogéneo	C O	72,9 24,4
	Partícula de aspecto simétrico con material particular adherido a su superficie	O C Ca	No disponible

### 3.3. Análisis morfológico (FA)

La aplicación de la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica dentro del proceso de caracterización de material particulado es relativamente nueva y adquiere vital importancia por un mayor poder de resolución; el principal problema que se presenta es el que se debe trabajar con muestras colocadas en superficie planoparalelas a la base de soporte para que se introduzca al equipo de medición con el cuidado de no modificar la superficie que va a ser analizada. Es posible lograr observar la conformación granular de los aglomerados a escala de nanómetros, visualizar la forma de dichas partículas que conforman los aglomerados en dos y tres dimensiones y evaluar su tamaño promedio y diámetro mediante un tratamiento de imagen recibida para delimitar las fronteras de grano y, de esta forma, observar las nanopartículas que conforman los aglomerados. Asimismo, es posible realizar un análisis superficial que permita obtener una distribución según tamaño de partículas.

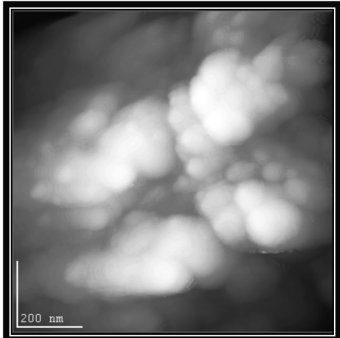
Dentro del proceso de caracterización realizado se llevó a cabo el análisis puntual de aglomerados. En la Fig. 7a se presentan una serie de micrografías en plano superficial que permiten visualizar la conformación del aglomerado por nanopartículas de forma circular en donde se puede apreciar una definida frontera de grano, que van de 0,018 a 0,174  $\mu\text{m}$ , predominando un tamaño medio entre 0,029 y 0,070  $\mu\text{m}$  y, a su vez, es posible apreciar aglomerados que presentan mayor grado de compactación. Como se puede observar no está bien definida la frontera de granos y se atribuye una zona con mayor grado de cementación, originando aglomerados con tamaños de 0.383  $\mu\text{m}$ . De tal forma que con esta técnica analítica es posible corroborar que la gran mayoría de los aglomerados están conformados por fracciones de material particulado que se van uniendo, dependiendo de las condiciones climatológicas que se encuentren en su entorno (tal como humedad, temperatura, tipo de nanopartícula y velocidad de viento); y, al ir haciendo su recorrido en la atmósfera, se van añadiendo formando o incrementando los aglomerados.

De igual forma se aprecia (mediante un tratamiento de imagen que visualiza la zona analizada en tercera dimensión, gira la imagen y observa el aspecto que presenta en diferentes ángulos) la conformación de aglomerados. En la Fig. 7b se visualiza la serie de imágenes correspondientes a las micrografías en plano superficial giradas en un ángulo de 90°; se puede observar el grado de compactación de las nanopartículas y, en cierta medida, predecir la conformación de dicho aglomerado, estimando el grado de disgregación en función de la visualización de cementación o adhesión de las nanopartículas.

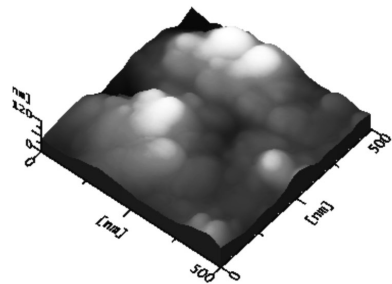
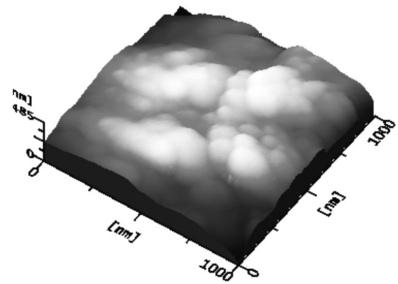
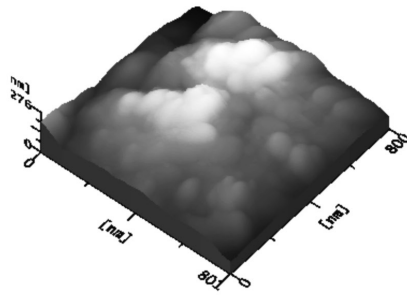
La aplicación de AFM aporta información complementaria, la cual permite poder llevar a cabo un estudio morfológico con mayor poder de resolución, si bien se tiene la limitante de que no es posible llevar a cabo la determinación química. Si es factible poder llegar a observar, en primer lugar, con mayor claridad las partículas y su grado de compactación (aquellos conformados por adhesión de partículas a nivel superficial), lo que se puede apreciarse

al identificarse la zona de contacto con una frontera de grano definida y clara. Se deduce que son partículas de relativa fácil desintegración y, si las condiciones climatológicas lo permiten (velocidad de viento, humedad y temperatura), es posible que se disgreguen generando partículas más pequeñas que se puede incluir el término de nanopartículas (conforme a los análisis morfológicos realizados).

a)



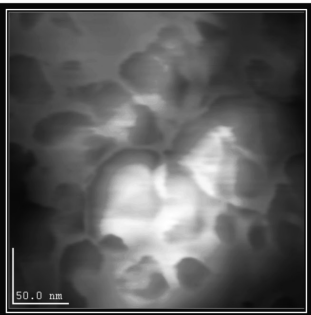
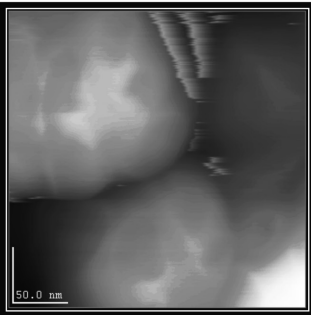
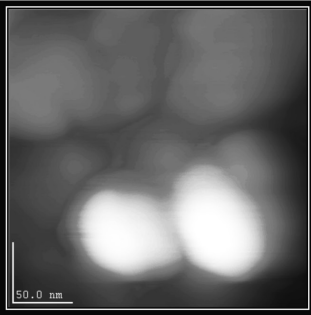
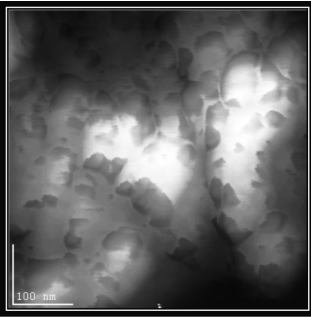
b)



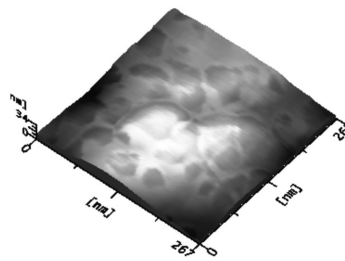
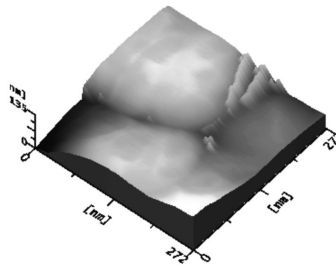
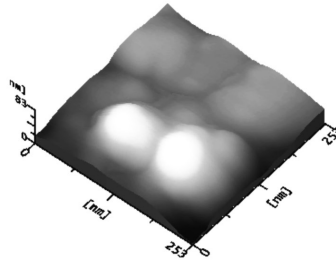
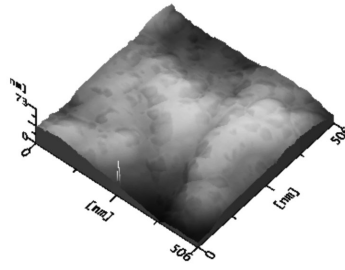
Continúa



a)



b)



**Figura 7.** Serie de micrografías AFM en plano vertical y rotacional de material particulado analizado.

Otro tipo de aglomerados es el generado por procesos de reacción interparticular. También se observan aglomerados donde no se aprecia con claridad la frontera del grano, con un área con alto grado de cementación o compactación, la cual puede ser producto del mismo proceso de formación si se genera durante un incendio (pues la alta temperatura tiende a fundir una mezcla de material de tipo inorgánico como polvo y/o elementos metálicos). Dado el proceso de formación este aglomerado puede sedimentarse por su elevado peso, tendiendo a ser transportados sólo aquellos aglomerados de bajo peso (menor tamaño), pero que presentan una estructura más compacta que no permiten una fácil desintegración.

Relacionando los valores de microanálisis elemental con la morfología y el tamaño medio de diámetro de partículas es posible poder llegar a estimar con mayor precisión el grado de efecto sobre a la salud. A menor tamaño la tendencia es a introducirse en órganos internos del organismo (10  $\mu\text{m}$  en vías nasales;  $>6,7$  región extratorácica; y 1,3-2,7 bronquial y 0,8-1,3 alveolo-bronquial; Samara *et al.* 2005). Por otro lado, las medidas recomendadas para su disminución y control están orientadas principalmente, hacia una revisión del parque vehicular, características del combustible y reducción de resuspensión de polvo. Se sugiere continuar con la evaluación cuantitativa y cualitativa de partículas menores a 2,5  $\mu\text{m}$  en otras zonas del municipio de Tijuana y obtener información diagnóstica y representativa como una herramienta precisa en el diseño de planes y programas para mejorar la calidad de aire en beneficio de la salud pública.

## CONCLUSIONES

– Los factores meteorológicos y la presencia de vientos secos y calidos que ocurren durante los meses de Octubre y Marzo (condición Santa Ana) pueden influir en la dispersión de los contaminantes atmosféricos en el municipio mejicano de Tijuana (Baja California), así como también impactar en eventos extraordinarios como el ocurrido en los meses de septiembre-octubre del 2003.

– De acuerdo al análisis microelemental aplicando *PIXE* (en primer término) se puede concluir que el material particulado muestreado está conformado por una composición química microelemental asociado a fuentes potenciales de quema de biomasa, resuspensión de polvo, industrial y tráfico vehicular, conforme a referencias existentes asociadas a cada uno de los elementos químicos.

– En cuanto a su concentración y relación con estándares internacionales de calidad de aire los niveles encontrados (46,8  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) no sobrepasan los estándares nacionales; 15 y 65  $\mu\text{g m}^{-3}$  en periodos de 24 h y anual respectivamente e internacionales (*W.H.O.*) permitidos para 24 h (10  $\mu\text{g m}^{-3}$ ), pero sí por encima de la concentración establecida como promedio anual señalada por la *W.H.O.*

– Los resultados obtenidos en lo concerniente a su morfología, aplicando MEB/EDX, identificaron un par de grupos, correspondiendo uno de ellos a material particulado generado por polvo del mismo suelo que fue transportado por las corrientes de viento y/o movimiento vehicular, dado que es una zona existe un constante movimiento y en la cual se carece de un recubrimiento superficial apropiado; y el otro grupo se puede considerar que se aporta por material generado en incendios, tanto forestales como quema de material inorgánico y orgánico

– Con apoyo de la AFM es posible llevar a cabo un análisis dimensional del material particulado. Se puede decir que, en general, el intervalo de diámetro medio de nanopartícula está entre 0,018 y 0,174  $\mu\text{m}$  (que conforman los aglomerados en menor proporción), llegando hasta un tamaño de 0,383  $\mu\text{m}$ . De igual forma esta técnica permite rotar la imagen en tercera dimensión, visualizando el aspecto de los aglomerados y/o nanopartículas (determinado su compactación) y estimando la facilidad de su desintegración.

*Agradecimientos:* Se agradece a C. Flores Morales, del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México (U.N.A.M.), y al Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental (CENICA), del Instituto Nacional de Ecología, el apoyo recibido para el análisis morfológico de las muestras; y al Instituto de Física de la U.N.A.M. el soporte en el análisis microelemental de las muestras.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Airmetrics Innovative Air Sampling Equipment*. 2001. *Operation Manual. Mini-Vol Portable Air Sampler*. Oregón 97403 (USA). Pp.: 3-6, 11-19 y 36-37.
- Castro R., A. Parés Sierra y S.G. Marinone. 2003. Evolución y Extensión de los vientos de Santa Ana de febrero de 2002 en el océano, frente a California y la Península de Baja California. *Ciencias Marinas*. 29: 275-281.
- Chan Ch. K., X. Yao, M. Fang, K.F. Ho y S.C. Lee 2004. Characterization of dicarboxylic acids in PM<sub>2.5</sub> in Hong Kong. *Atmospheric Environment*. 38:963-970.
- Estevan B.M. 1989. *Evaluación del Impacto Ambiental*. MAPFRE, Madrid. 139 pp.
- Fang G-C., Ch.N. Chang, Ch.Ch. Chu, Y.S. Wu, P. Fu, Ch. Pi., I.L. Yang y M.H. Chen. 2003. Characterization of particulate, metallic elements of TSP, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>2.5-10</sub> aerosols at a farm sampling site in Taiwan, Taichung. *The Science of the Total Environment*. 308: 157-166.
- Hopke P. K. e I. Hwang. 2007. Estimation of source apportionment and potential source locations of PM<sub>2.5</sub> at a west coastal IMPROVE site. *Atmospheric Environment*. 41: 506-518.
- Instituto Municipal de Planeación del XVII. 2002. *Ayuntamiento de Tijuana 2001-2004. Programa de Desarrollo Urbano del Centro de Población de Tijuana, B. C. 2002-2025*. Periódico Oficial, 13 Diciembre, 2002. Ayuntamiento de Tijuana (Méjico). Tomo CIX; 61 pp.

- INEGI. 2006. Página WEB: <[www.inegi.gob.mx](http://www.inegi.gob.mx)>. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, Guanajuato (México).
- Jáuregui O.E. 1981. Climatología de Difusión de la ciudad de Tijuana, B. C. Universidad Nacional Autónoma de México. *Bol. Instituto Geografía*, México. 11 pp.
- Jonsson P., C. Bennet, I. Eliasson y E.S. Lindgren. 2004. Suspended particulate matter and its relations to the urban climate in Dar es Salaam, Tanzania. *Atmospheric Environment*, 38: 4175-4181.
- Kim Y.J., S.Y. Ryu, B.G. Kwon, H.H. Kim y K.J. Chun. 2007. Characteristics of biomass burning aerosol and its impact on regional air quality in the summer of 2003 at Gwangju, Korea. *Atmospheric Research*, 84: 362-373.
- Querol X., A. Alastuey, C.R. Ruiz, B. Artiñano, H.C. Hansson, R.M. Harrison, E. Burngh, H.M. Brink, M. Lutz, P. Bruckmann, P. Straehl y J., Schneider. 2004. Speciation and origin of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in selected European cities. *Atmospheric Environment*. 38: 6547-6555.
- Samara C. y D. Voutsas, D. 2005. Size distribution of airborne particulate matter and associated heavy metals in the roadside environment. *Chemosphere*, 59: 1197-1206.
- Siskos P.A., N.S. Thomaidis y E.B. Bakeas. 2003. Characterization of lead, cadmium, arsenic and nickel in PM<sub>2.5</sub> particles in the Athens atmosphere, Greece. *Chemosphere*, 52: 959-966.
- Tsai Y.I. y S.Ch. Kuo. 2005. PM<sub>2.5</sub> Aerosol water content and chemical composition in a metropolitan and a coastal area in southern Taiwan. *Atmospheric Environment*, 39:4827-4839.
- Viana M., X. Querol, T. Götschi, A. Alastuey, J. Sunyer, B. Forsberg, J. Heinrich, D. Norbäck, F. Payo, J. Maldonado y N. Künzli. 2007. Source apportionment of ambient PM<sub>2.5</sub> at five Spanish centres of the European community respiratory health Survey (ECRHSII). *Atmospheric Environment*, 41: 1395-1406.
- World Health Organization. 2008. Página WEB: <[www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313](http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313)>. W.H.O., Ginebra.
- Zhuang G., M. Dan, X. Li, H. Tao e Y. Zhuang. 2004. The characteristics of carbonaceous species and their sources in PM<sub>2.5</sub> in Beijing. *Atmospheric Environment*. 38: 3443-3452.

# IMPACTO DE UNA EXPLOTACIÓN MINERA DE URANIO EN LA DISTRIBUCIÓN DE METALES PESADOS EN SUELOS Y AGUAS

**J.A. Egido Rodríguez, M. I. González Hernández  
y V. González Lerma**

*Unidad Docente de Edafología y Química Agrícola. Universidad de Salamanca. Salamanca 37080 (España). <jaero@usal.es> y <mimg@usal.es>.*

**Resumen:** Se estudia el impacto de una explotación minera sobre la distribución de metales pesados en suelos y aguas en la Provincia de Salamanca (Oeste de España). Se evaluó la presencia de metales pesados tanto totales como en forma asimilable (Cu, Zn, Pb, Cd, Mn y U). Se constató que de acuerdo con la cantidad de metales totales evaluados en el suelo existe tanto contaminación antrópica (resultado de la explotación minera), como natural, que superan los niveles de referencia europeos. Se deduce que ello es consecuencia del material parenteral geológico de la zona. Sin embargo, no se detectan cantidades apreciables de las formas asimilables. Respecto a las aguas no tratadas (en contacto con productos de la minería) presentan alta acidez y cantidades importantes de metales pesados que superan ampliamente los valores permitidos para aguas de riego.

*Palabras clave:* Uranio, Contaminación por metales pesados, Minería.

## ***Impact of U-mining activities on the distribution of heavy metals in soils and waters***

**Abstract:** The impact on soils and waters of the mining activities of the province of Salamanca (Western Spain) is studied. The soil pollution by metals is detected, because their contents are higher than other values of reference in Europe, especially by Ni, Co, and Cd. However, this metal contamination should be considered mostly of natural origin, influenced by the geological background. There is a not environmental risk, because there are not significant amounts of available metals in soils, including U; this fact points out to the soil function as purifier. Nevertheless, the use of this water should be avoided in agriculture irrigation as a consequence of the water acidity.

*Key words:* Uranium, Contamination by metals, Mining.

## INTRODUCCIÓN

La contaminación por metales pesados, con su considerable impacto sobre el suelo, es en gran parte causada por las actividades mineras (Alloway 1990). En determinadas circunstancias estos contaminantes son muy solubles y es fácil que se presenten en forma biodisponible en el suelo y en aguas superficiales o de infiltración, pudiendo luego pasar a animales y vegetales a través de la cadena trófica, causando fuertes efectos tóxicos (Navarro *et al.* 2004).

En todos los lugares con yacimientos de uranio se han producido grandes impactos ambientales, siendo estas explotaciones mineras las más problemáticas desde el punto de vista medioambiental, ya que al impacto paisajístico y de elementos químicos se suma el radiológico (Vandenhove *et al.* 2007). Por tanto, toneladas de escorias, lodos de lagunas de lavado y efluentes ácidos persisten en todas estas áreas, incluso cuando la explotación ha cesado (Pereira *et al.* 2008). Además, se suele presentar con frecuencia contaminación edáfica por la presencia de metales pesados, no sólo de U, sino de otros elementos que suelen acompañarlo (tales como Pb, Zn, Cu, Cd y Mn) y que se esparcen por zonas agrícolas adyacentes, pudiendo alcanzar riesgos para la salud humana, así como para las comunidades de organismos edáficos (Pereira *et al.* 2008).

La movilidad de estos metales en el medio edáfico depende de las propiedades físicas y químicas del suelo, por lo que es necesario conocer algunos parámetros edáficos para entender su variabilidad. La capacidad de retención edáfica de metales puede verse afectada por la existencia de determinadas cantidades de metales (de origen natural) en el suelo, pues superado ciertos límites, podrían pasar a las aguas subterráneas y, con ello, a la cadena trófica (Gupta *et al.* 1996)

El presente trabajo se planteó en una explotación minera en fase de restauración medioambiental, teniendo en cuenta la peligrosidad de estos contaminantes para todas las formas de vida, así como el hecho de que estas instalaciones se encuentran ubicadas muy cerca de asentamientos humanos. Partiendo de este hecho se propuso la caracterización de las propiedades físicas y químicas de los suelos de la zona seleccionada y la evaluación de la presencia de ocho elementos considerados metales pesados en los suelos, así como de los depósitos de estériles que han sido revegetados y de las aguas almacenadas en las cortas dentro de la instalación minera.

Para estudiar las formas asimilables de los metales pesados considerados, se realizó previamente un estudio comparativo entre diversos extractantes con la idea de evaluar el método más idóneo y, así, utilizarlo en el presente trabajo.

Consecuentemente, el **objetivo** fue conocer el impacto producido por ocho metales pesados procedentes de la explotación minera situada en la provincia de Salamanca (Oeste español), próxima al río Águeda, sobre las características edáficas e hidrológicas de la zona. Para ello se determinaron la cantidad total de cada uno de los ocho elementos presentes en los distintos

compartimentos citados, así como las formas asimilables (ya que son las que presentan mayor riesgo medioambiental).

## MATERIALES Y MÉTODOS

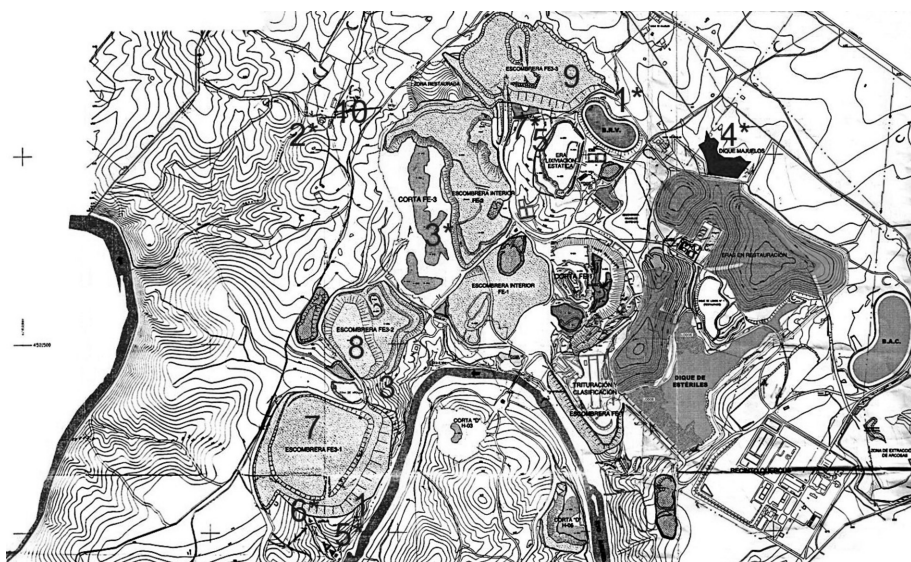
La zona de estudio se ubica dentro de las instalaciones de la que fuera una mina de U a cielo abierto donde en la actualidad se están haciendo labores de restauración. Se encuentra localizada al Oeste de España (provincia de Salamanca), a 100 km de la capital y aproximadamente a 10 km de Ciudad Rodrigo; se corresponde con los términos municipales de Saelices el Chico y Carpio de Azaba, próxima al río Águeda. El lugar se conoce como mina Fé.

La mineralización del U en esta zona ha sido fechada entre el Precámbrico superior y el Cámbrico inferior y estos yacimientos de U se encuentran entre metasedimentos del “Complejo Esquisto Grauváquico” (CEG). Los análisis mineralógicos y geoquímicos de los minerales realizados en la mina Fé han detectado la presencia de metales pesados que permiten hacer una clasificación en dos zonas:

- Una superior oxidada, con límite inferior entre -2 y -18 m de profundidad que muestra una gran abundancia de  $Fe^{3+}$  e hidróxidos de Fe y Mn (incluyendo, algunas veces, Ni o Al) y óxidos de Mn y Pb. Los oxihidróxidos de Fe contienen importantes cantidades de Ti, Cu y Zn, con concentraciones menores de Cr, U y P. Los oxihidróxidos de Fe y Mn contienen cantidades variables de Co, Ni y Ba, estando todos ellos en pequeñas cantidades (nivel traza; Pérez del Villar *et al.* 2002).
- La zona de transición (redox <-18 m) desde un punto de vista geoquímico está enriquecida en Fe, Cu, Ag, Ni, Zn, Se y U como puede esperarse en las zonas supergénicas enriquecidas (Pérez del Villar *et al.* 2002). El 60 % de las pizarras carbonáceas están contaminadas con Cu, Ni y Zn.
- Los suelos desarrollados sobre estos materiales, cuando la topografía lo permite, se clasifican como *Cambisoles dístricos*; en otros casos aparecen *Leptosoles háplicos*.

### Toma de muestras

Se recogieron muestras de la parte más superficial del suelo y a dos profundidades (0-10 y 10-20 cm), así como de las escombreras. No obstante, por su representatividad, se trabajó con las siguientes muestras compuestas de 4 valores, cuyos puntos muestreo aparecen señalados (números sin asteriscos) en el mapa de la zona (Fig. 1):



**Figura 1.** Mapa de localización de la zona (aguas: numeración con asteriscos, suelos: números sin asteriscos).

1. Suelo junto a la escombrera Fé 3-1 (junto al río; 0-10 cm).
2. Suelo junto a la escombrera Fé 3-1 (junto al río; 10-20 cm).
3. Suelo junto a la escombrera Fé 3-2 (0-10 cm).
4. Suelo junto a la escombrera Fé 3-2 (10-20 cm).
5. Suelo junto a escombrera Fé 3-3 (0-10 cm).
6. Suelo junto a escombrera Fé 3-3 (10-20 cm).
7. Escombrera Fé 3-1 reforestada con pinos *Pinus pinaster* de 20 años.
8. Escombrera Fé 3-2 sin reforestar.
9. Escombrera Fé 3-3 reforestada con encina *Quercus rotundifolia* de 3 años.
10. Suelo testigo, Casas de Sageras (0-10 cm).
11. Suelo testigo, Casas de Sageras (10-20 cm).

Análogamente se tomaron muestras de agua señaladas en el mapa (números con asteriscos; Fig. 1) de diferentes lugares de la zona, con la finalidad de analizar su acidez y contenido en metales pesados; y, dado que muchas de estas aguas proceden de las lluvias infiltradas, así poder evaluar la influencia de estas sobre los suelos cercanos. Se recogieron 7 muestras representativas: 5 de depósitos artificiales con aguas procedentes de lixiviación y de la instalación minera; y otras 2 de depósitos naturales (muestras 2R1 y 4R2) que servirán de testigo y cuya relación es la siguiente:



1. AT (agua tratada) Dique BRV.
2. R1 Arroyo de Sageras (testigo).
3. C3 Corta Fé 3.
4. R2 Dique Majuelo (testigo).
5. B3 Balsa cerca de la escombrera Fé 3-1 (junto al río).
6. Caballón superior de la escombrera Fé 3-1.
7. D3 Dique 3.

### *Análisis de laboratorio*

Las muestras de suelos recogidas en el campo fueron secadas, tamizadas y analizadas en el Laboratorio de Edafología (Facultad de Ciencias Agrarias y Ambientales, Universidad de Salamanca, España) y en el Servicio General de Análisis Químico Aplicado de la Universidad de Salamanca (España).

La metodología seguida, fue la habitual del laboratorio de Edafología, destacando la determinación de C N y S mediante el analizador *LECO 2000* y para los metales totales se siguió el método de digestión ácida de Harstein *et al.* (1973). La determinación final de los metales se realizó por Espectrofotometría de Absorción Atómica.

Para los metales asimilables se realizó, como ya se indicó, un estudio previo comparativo utilizando cuatro extractantes químicos (cuyas características se describen a continuación), procediéndose a la agitación de las muestras con dichos extractantes durante 2 h, en un agitador horizontal y velocidad de 120 ciclos  $\text{min}^{-1}$ . Posteriormente se filtró y se midió la concentración de los elementos extraídos por *I.C.P.*

Los cuatro métodos comparativos utilizados para evaluar la biodisponibilidad de los metales pesados fueron:

1. *EDTA* (*French Standard NF X 31-120*, AFNOR 1994): 3,75 g de suelo fueron extraídos con 25 mL de  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$  0,01M +  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  1M
2. *DTPA* (*French Standard NF X 31-121*, AFNOR 1994): 5,00 g de suelo en 10 mL de *DTPA* 0,005M + TEA 0,1 M +  $\text{CaCl}_2$  0,01 M
3.  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (*French Standard NF X 31- 108*, AFNOR 1994): 5 g de suelo se extrajeron con 100 mL de  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  1 M
4.  $\text{CaCl}_2$  2,5 g en 25 mL de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M, Lenourg *et al.* 1996).

(*EDTA*: Ácido etilen-diamino-tetraacético y *DTPA*: ácido dietilen-triamino-pentaacético)

A las muestras de agua se les determinó el pH en el laboratorio de Edafología y el contenido de metales pesados en el Servicio General de Análisis Químico Aplicado (Universidad de Salamanca) mediante *I.C.P.*

Así mismo se calculó el Índice de contaminación (*PI: Pollution index*) para algunos elementos de acuerdo con la expresión matemática (Kwang-Koo y Kyoung-Woong 2001):

$$\frac{\Sigma (\text{Concentración total del elemento/Nivel tolerable del elemento})}{\text{Número de elementos}}$$

Donde los niveles tolerables son los indicados por Kabata-Pendias *et al.* (2001) para Zn, Pb, Cu y Cd, siendo respectivamente los valores de 300, 100, 100 y 3  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Si los valores del índice de contaminación obtenidos son mayores de uno ( $PI > 1,0$ ) la concentración de los metales sobrepasa los niveles permitidos.

### *Tratamiento estadístico de datos*

Para la evaluación del contenido de los metales pesados en el suelo se determinó la desviación estándar ( $\sigma$ ) y el coeficiente de variación, así como los valores de referencia según IHOBE (1998); es decir, mediante la suma de la media aritmética más dos veces la desviación estándar (media aritmética +  $2\sigma$ ).

Paralelamente se realizó un análisis de la varianza ANOVA (una vez comprobada la normalidad de los datos por el estadístico Kolmogorov-Smirnov) entre los distintos tipos de muestra consideradas: suelos testigo (1; que corresponde a las muestras: 10 y 11); suelos al lado de escombrera (2; correspondiente a las muestras de la 1 a la 6); y escombrera (3; muestras 7, 8 y 9); y entre las aguas de las instalaciones mineras y las naturales.

En la valoración previa del extractante más adecuado para las formas asimilables se determinaron los coeficientes de correlación de Pearson entre los distintos métodos utilizados y entre los cuatro métodos utilizados, más algunos constituyentes del suelo y propiedades.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### *Características físicas y fisicoquímicas*

Los resultados obtenidos en el laboratorio de las características físicas y fisicoquímicas edáficas no presentan diferencias significativas entre el suelo testigo (Casas de Sageras) y el resto de suelos situados cerca de las escombreras (Tabla 1), así como con las muestras de los depósitos de estériles que han sido revegetadas, como se comentó anteriormente.

No aparece relación lineal entre el pH edáfico y la capacidad de intercambio catiónica (C.I.C.), ni tampoco entre la C.I.C. con el C orgánico edáfico (COS), debido al bajo contenido general en arcillas y COS.

Los valores del pH en agua de todos los suelos estudiados son similares entre sí, con una ligera tendencia a la acidez; sin embargo, las muestras de las escombreras (7 y 8) presentan valores más altos con tendencia a la neutralidad debido a la presencia de carbonatos calcáreos como impurezas presentes en las capas metamorizadas de los materiales litológicos (Martín-Izard 2002); ello se manifiesta por la presencia de abundante Mg como elemento dominante en el complejo de cambio edáfico. Esto provoca que los metales pesados estén muy escasamente disponibles en esta zona, ya que se encuentran inmovilizados. Estas escombreras son las más antiguas, dado que una de ellas (muestra 7) está reforestada con pinos de porte medio (20 años), por lo que el material está sufriendo procesos de edafización.

En la Tabla 1 también se aprecian diferencias entre los valores de C orgánico de las muestras de suelos consideradas como testigos (10 y 11) y el resto de las muestras, siendo superiores en los testigos, lo que corrobora la perturbación originada por la explotación minera. La C.I.C. es baja, como corresponde al bajo contenido en arcilla. La naturaleza de las mismas, de acuerdo con Pérez del Villar *et al.* (2002), son fundamentalmente ilitas y esmectitas.

**Tabla 1.** Características fisicoquímicas de las muestras de escombreras y suelos.

Número	Arena total (%)	Limo (%)	Arcilla (%)	COS (mg/g)	N total (mg/g)	C/N	pH (H <sub>2</sub> O 1:2,5)	C.I.C. (cmol/kg)
1	59	36	5,0	27,2	2,1	13,2	5,9	12,3
2	65	31	3,5	9,7	0,9	11,2	5,7	7,6
3	44	49	6,9	23,1	2,1	11,1	5,3	8,9
4	43	51	5,6	11,1	1,2	9,1	5,2	10,2
5	55	35	11	6,2	0,6	10,6	5,6	14,6
6	36	52	13	5,9	0,5	11,1	6,0	17,9
7	26	65	8,7	6,6	0,6	11,4	6,6	14,1
8	54	32	14	5,1	0,5	11,1	7,2	13,5
9	34	53	12	8,2	0,7	11,1	4,6	13,0
10	41	50	9,7	52,6	0,4	13,1	5,5	21,8
11	40	51	9,3	16,8	1,3	12,8	4,8	13,6
<b>Media</b>	<b>45</b>	<b>46</b>	<b>8,9</b>	<b>15,7</b>	<b>1,3</b>	<b>11,4</b>	<b>5,6</b>	<b>13,4</b>
Desv. est.	11,7	10,7	3,4	1,4	0,11	1,2	0,74	4,0

### *Elementos Totales*

En el análisis de la varianza ANOVA, entre los tres grupos considerados, no se aprecian diferencias significativas a excepción del Pb (que sí las presenta cuando se le aplica la prueba de Tukey; en este caso aparecen diferencias entre sí en los tres grupos considerados).

En cuanto a los valores medios obtenidos en este estudio sobrepasan en general los considerados en Japón por Takeda *et al.* (2004) para *Cambisoles* (36, 0,26, 95, 27, 66, 31, 12 y 2 mg kg<sup>-1</sup> para Cu, Cd, Zn, Pb, Cr, Ni, Co y U, respectivamente).

Si se consideran los suelos testigos también alcanzan valores más altos, a excepción del Cr y Pb. Igualmente estos suelos presentan valores más altos que los considerados como línea base por Micó *et al.* (2007) para suelos de Alicante (España) exceptuando nuevamente el Pb.

Por otro lado, algunas de las muestras edáficas sobrepasan los valores del testigo (Casas de Sageras, muestras 10 y 11), lo que indica que los sitios de donde proceden sufren contaminación minera; es decir, contaminación originada por los procesos extractivos del U.

Otras muestras presentaron un contenido en metales pesados igual o menor que el suelo testigo. No obstante, estos valores en muchos casos son superiores a los permitidos para un suelo de uso agrícola (I.G.M.E. 2002), por lo que es de suponer una contaminación natural debida a los materiales de partida y posteriores procesos de concentración edáfica.

Con los valores obtenidos se determinaron los índices de contaminación (*PI*, según Kwang-Koo y Kyoung-Woong 2001) que, en nuestro caso, nunca se superó el valor de 1,0 (valores de las escombreras 7, 8 y 9: 0,79, 0,66 y 0,79 respectivamente, mientras que la muestra testigo 10 dio 0,61).

Paralelamente se compararon con otros índices encontrados en la literatura como el de los niveles tolerables (según Kabata-Pendias 1994), siendo para Zn, Pb, Cu y Cd 300, 100, 100 y 3 µg g<sup>-1</sup>, respectivamente, y que tampoco fueron superados por nuestras muestras. Así mismo, de acuerdo con IHOBE (1998), se elaboraron los valores de referencia con objeto de conocer el grado de contaminación edáfica de los terrenos de la explotación minera de Ciudad Rodrigo, comparándolos con los de algunos países europeos y de algunas comunidades autónomas de España (Tabla 3).

**Tabla 2.** Elementos totales referidos a suelo total (mg kg<sup>-1</sup>).

Número	Cu	Cd	Zn	Pb	Cr	Ni	Co	U
1	42,9	4,8	85,8	19,1	25,3	59,6	8,6	4,3
2	34,4	4,9	78,7	17,7	23,6	60,5	7,9	1,0
3	48,0	4,8	96,0	15,4	37,4	81,6	13	3,8
4	54,0	4,9	123	24,0	58,9	142	22,1	1,5
5	34,6	4,9	79,1	20,8	25,7	72,2	12,4	5,4
6	64,3	4,9	124	23,8	37,6	127	18,3	20,3
7	69,2	4,9	148	32,1	55,4	157	25,2	4,4
8	49,6	5,0	79,3	23,3	19,3	64,9	11,4	7,9
9	73,9	4,9	148	28,6	49,3	141	25,1	72,5
10	45,5	4,5	90,9	18,2	42,3	176	16,8	5,0
11	48,5	4,9	87,4	16,5	35,4	76,2	14,1	4,4
Media	51,4 ±13,0	4,9 ±0,13	103 ,±27,1	21,8 ±5,2	37,3 ±13,3	105,2 ±43,5	15,9 ±6,1	11,9 ±20,8
Covar.	0,25	0,02	0,26	0,23	0,36	0,41	0,39	1,7

A continuación se repasan pormenorizadamente los elementos considerados en este estudio:

El **Cu** total en varias de las muestras consideradas alcanzó valores por encima del testigo (muestras 4, 6, 7, 8 y 9), considerados altos para suelos naturales (Kabata-Pendias y Pendias 2001). Igualmente son valores medios más altos para este elemento, tanto en muestras de las escombreras como de suelos, que los obtenidos por Navarro *et al.* (2004) en las minas de Sierra Almagrera (Almería, España; 57,7 y 37,5 mg Cu kg<sup>-1</sup> frente a 64,2 y 43,4 mg Cu kg<sup>-1</sup> obtenido en nuestro estudio). Si ahora se consideran los VR obtenidos se puede decir que, para este elemento, la zona presenta una contaminación natural, ya que el VR está por encima de los de algunos países europeos y comunidades autónomas de España (IGME 2002). También existe contaminación minera, ya que la mayoría de los valores de las muestras sobrepasan a los del testigo (10 y 11).

Para el **Cd** todas las muestras presentan valores similares a los del suelo testigo (en torno a 4,8), por lo que no hay contaminación minera (debido tal vez a que los valores de control son altos en este elemento). Sin embargo, el VR sobrepasó a todos los reseñados, incluso a los de niveles de intervención

de Alemania, Bélgica y Canadá. Por tanto, existe una contaminación natural de este elemento al haber en el lugar de estudio una cantidad total mayor que la permitida legalmente.

En el caso del **Zn** algunas de las muestras sobrepasan los valores de Zn edáfico que sirven como testigo: 3, 4 y 6 (suelos), y 7 y 9 (escombreras), por lo que en éstas existe contaminación por las actividades mineras. El VR supera a los propuestos en Bélgica y Holanda.

El **Pb** es el único elemento que presenta diferencias significativas entre grupos al aplicarle la prueba de Tukey. Por otro lado, las muestras 1, 4, 5 y 6 (suelos), y 7, 8 y 9 (escombreras) superan los valores del suelo testigo (Casas de Sageras), lo que significa que presentan contaminación de este elemento por la actividad minera, aunque los valores alcanzados son mucho más bajos que los obtenidos en el trabajo, ya citado, de Navarro *et al.* (2004). Sin embargo, el VR no sobrepasa a ninguno de los valores reseñados.

Los valores del **Cr** total en las muestras 4 (suelo), 7 y 9 (escombreras) sobrepasan los del testigo, significando que existe contaminación artificial en los sitios de donde proceden; el VR sobrepasa únicamente el propuesto por Bélgica.

Ningún valor del contenido total de **Ni** total sobrepasa el de las muestras testigo (de hecho la muestra 10 es la que tiene el mayor contenido). No obstante, la contaminación natural en la zona es muy alta, ya que el VR supera ampliamente a todos los encontrados en la bibliografía, incluso a los niveles de intervención de Bélgica, Canadá e Italia.

En lo referente al contenido total de **Co** en las muestras, algunas sobrepasan los valores del suelo testigo: 4 y 6 (suelos), y 7 y 9 (escombreras), existiendo con ello contaminación minera en ellas. El VR supera los reseñados en la bibliografía.

El contenido de **U** total en las muestras estudiadas es bajo y similar a los valores encontrados por Yamaguchi *et al.* (2009) para suelos sin fertilización fosfórica (1,1-1,8 mg U kg<sup>-1</sup>). Hay que hacer excepción con las muestras 6 y la 9 que presentan valores más elevados; esta última muestra fue tomada en la escombrera Fé 3-3 reforestada con encina y mostró los contenidos totales más altos debido a que se trata de una de las primeras escombreras constituidas con el remanente del proceso de extracción, cuando sólo se trataba el mineral en la primera planta (*Elefante*), sin la tecnología para agotar el mineral de todas las fracciones de piedras que lo contenían (por lo que se detecta U todavía en ellas). Las otras dos muestras de escombreras disminuyen sensiblemente los valores de U, en parte debido a su valor de pH >6,0, lo que indica la presencia de carbonatos (que es el mayor agente complejante de los iones uranilos, solubilizándolos fácilmente y expuestos a lixiviación; Vandehove *et al.* 2007). Así mismo, la muestra 6 (suelo junto a escombrera Fé 3-3; 10-20 cm) presentó el segundo valor más alto, claramente diferenciado de los demás; en este caso el alto contenido de U total

es consecuencia de la lixiviación de la escombrera Fé 3-3 que se encuentra ubicada en la zona colindante a la zona de la muestra de este suelo.

En ninguna de las muestras se detectaron indicios de U asimilable debido a que se encuentra retenido en su totalidad por la matriz del suelo, por lo que se puede concluir que este elemento no presenta contaminación edáfica que repercute originando toxicidad actualmente.

No se encontraron en la bibliografía niveles de referencia e intervención para la cantidad total de U como contaminante en suelos agrícolas debido, en parte, a su localización reducida referente a explotaciones mineras. Sin embargo, se observó que existe contaminación en algunos de los sitios considerados en este estudio. El hecho de que el horizonte subsuperficial (muestra 6; 10-20 cm) presente valores de este elemento mayores que en el superficial (muestra 5; 0-10 cm) se debe probablemente a que el primero citado contiene más arcilla y limo (Tabla 1), lo que hace que el U se retenga en dicho horizonte en una cantidad significativamente mayor.

**Tabla 3.** Valores de referencia (VR) para los metales pesados (mg kg<sup>-1</sup>).

Metales	Cu	Cd	Zn	Fe	Mn	Pb	Cr	Ni	Co	U
<b>VR</b>	77,4	5,1	158	59275	1181	32,2	63,8	192,2	28,2	53,4
<b>VR B.</b>	17	0,8	62			40	37	9,0		
<b>VR Gal.</b>	20-25	1,0	340-440				60-70	75-100	8-17	
<b>VRH</b>	36	0.8	140			85	100	35	20	
<b>VR Anda.</b>	100	2,0	200			70	100	40	20	
<b>VR D</b>	100	3,0	300			100		50		
<b>VR Cat.</b>	55	1.5	178					49	10	

VR: valores de referencia obtenidos. B = Bélgica (BUHABTGG 1995); Gal. = Galicia (CICDXI.XG 1997; H = Holanda (NMHPPE 1994); And. = Andalucía (CMAJA 1999); D = Alemania (Barth y Hermite 1987); Cat. = Cataluña (Busquet 1997). Tomados de I.G.M.E. (2002).

### *Elementos Asimilables*

Los datos correspondientes a la comparación realizada en este trabajo, entre los cuatro extractantes utilizados, indican claramente la falta de respuesta extractiva del acetato amónico y el CaCl<sub>2</sub>, estando de acuerdo con Komárek *et al.* (2008) sobre la falta de eficacia de este último extractante en suelos de viñedos. En la Fig. 2 se observa un mayor rendimiento del EDTA como agente extractante para los elementos utilizados, aunque con todos ellos la respuesta del Cd es inapreciable.

En la Tabla 4 se muestran los coeficientes de correlación para los diferentes metales extraíbles y los distintos extractantes; la correlación altamente significativa ( $p < 0,001$ ) fue siempre para la pareja *EDTA/DTPA*.

Así mismo, en la Tabla 5, al estudiar las relaciones de los distintos elementos asimilables y métodos de extracción con la materia orgánica edáfica (MOS) y la C.I.C., las regresiones más significativas resultaron ser, nuevamente, para los extractantes *EDTA* y *DTPA*, y fundamentalmente con la MOS; en ciertos casos también con la C.I.C. (aunque con menor nivel de significancia).

La afinidad de la MOS por el Cu ha sido reconocida por muchos autores (Senesi *et al.* 1989) y se acepta generalmente que, junto a los óxidos de Fe y Al, juegan un papel importante en la disponibilidad del Cu, teniendo más incidencia la presencia de la MOS. Los mayores coeficientes de correlación se encontraron para el Cu con la MOS, obteniéndose valores muy próximos a los mostrados por Arias *et al.* (2004).

A pesar de ello no se obtuvieron valores detectables, por lo que ningún elemento de los considerados tóxicos presenta niveles potencialmente peligrosos.

**Tabla 4.** Regresiones de los métodos de extracción por parejas.

Metales	EDTA/DTPA	CaCl <sub>2</sub> /NH <sub>4</sub> Ac	EDTA/CaCl <sub>2</sub>	DTPA/CaCl <sub>2</sub>	EDTA/NH <sub>4</sub> A <sub>c</sub>	DTPA/NH <sub>4</sub> A <sub>c</sub>
<b>Cu</b>	***	NS	NS	NS	**	**
<b>Zn</b>	***	NS	*	*	NS	NS
<b>Pb</b>	***	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Cd</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND

**Tabla 5.** Correlaciones entre elementos asimilables con MOS/C.I.C. (MOS en casilla superior MOS; casilla inferior C.I.C.).

Metales		DTPA	EDTA	NH <sub>4</sub> Ac	CaCl <sub>2</sub>
<b>Cu</b>	<b>MOS</b>	0,73 <sup>***</sup>	0,72 <sup>***</sup>	0,51 <sup>†</sup>	0,23 <sup>ns</sup>
<b>Cu</b>	<b>C.I.C.</b>	0,51 <sup>†</sup>	0,47 <sup>ns</sup>	0,27 <sup>ns</sup>	0,08 <sup>ns</sup>
<b>Zn</b>	<b>MOS</b>	0,72 <sup>***</sup>	0,77 <sup>***</sup>	0,52 <sup>†</sup>	0,40 <sup>ns</sup>
<b>Zn</b>	<b>C.I.C.</b>	0,30 <sup>ns</sup>	-0,36 <sup>ns</sup>	0,09 <sup>ns</sup>	0,19 <sup>ns</sup>
<b>Pb</b>	<b>MOS</b>	0,70 <sup>***</sup>	0,77 <sup>***</sup>	nd	nd
<b>Pb</b>	<b>C.I.C.</b>	0,24 <sup>ns</sup>	0,42 <sup>ns</sup>	nd	nd
<b>Cd</b>	<b>MOS</b>	nd	nd	nd	nd
<b>Cd</b>	<b>C.I.C.</b>	nd	nd	nd	nd



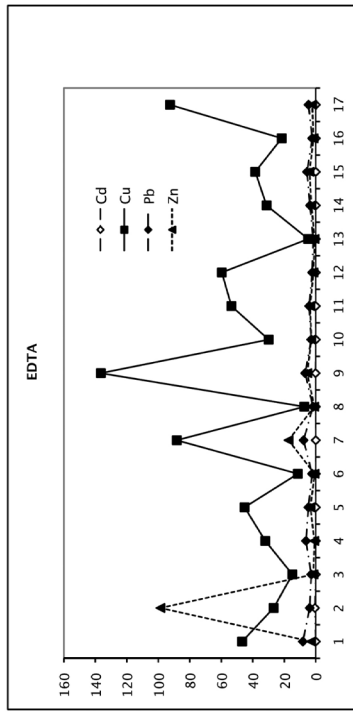
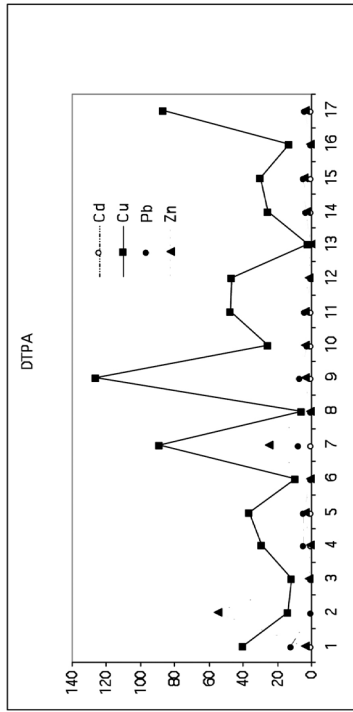
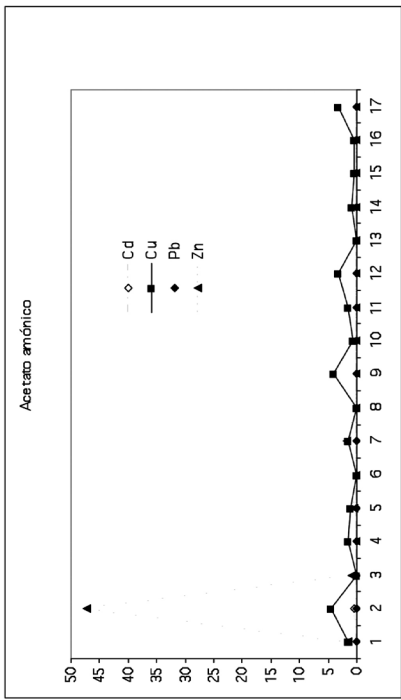
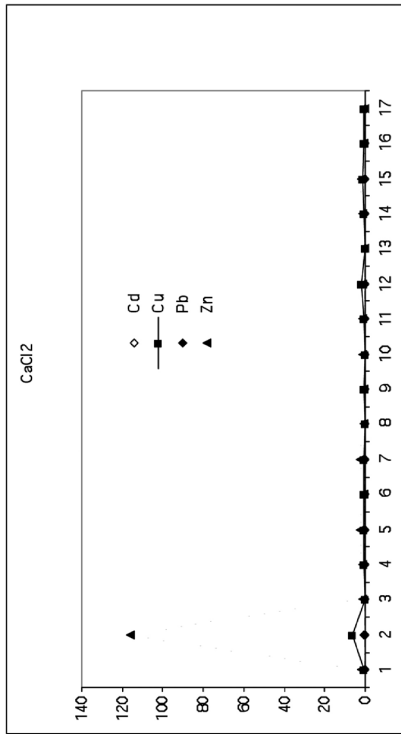


Figura 2. Respuesta a los distintos extractantes utilizados.

## Aguas

En cuanto a los resultados de los análisis químicos de las muestras de agua se pone de manifiesto que existen diferencias significativas entre los valores, tanto de acidez como del contenido en elementos pesados, dependiendo de la naturaleza del depósito. Las aguas de los depósitos naturales (muestras 2 y 4, arroyo de Sageras y dique Majuelo) y las del depósito con las aguas tratadas (muestra 1, dique BRV) tienen un pH que ronda la neutralidad, probablemente debido a que en la zona donde se localizan estos depósitos naturales, distantes de la influencia de escombreras o cortas, no presentan oxidación de la pirita, o que la concentración de ésta no sea lo bastante importante para que los sulfatos originados por su oxidación alteren los valores de pH de las aguas, como sí sucede en los demás depósitos (todos artificiales) influenciados por escombreras o cortas.

En lo que respecta al contenido en metales pesados de las aguas naturales (2 y 4) los análisis revelaron que las aguas allí contenidas están exentas de estos elementos (Tabla 6). Lo anterior puede deberse a la localización de estos depósitos, ya que se encuentran en los extremos de los terrenos de la mina, lejos de las plantas de extracción y de las menas perforadas; además, no están en contacto con ningún tipo de vertido procedente de la explotación del mineral.

Por otra parte, el dique BRV (1) es un depósito artificial que contiene las aguas que han pasado por los diferentes procesos de las plantas extractivas, siendo tratadas químicamente para corregir su acidez y, así, eliminar su posible contenido en metales pesados. Las aguas de los otros depósitos artificiales (que se localizan en diferentes áreas de los terrenos de la mina entre las escombreras y plantas extractivas) no recibían ningún tipo de tratamiento, por lo que tienen un pH muy ácido y, en consecuencia, contienen metales pesados en cantidades que superan los niveles permitidos para poder utilizarse como agua de riego (Catalán La Fuente 1981).

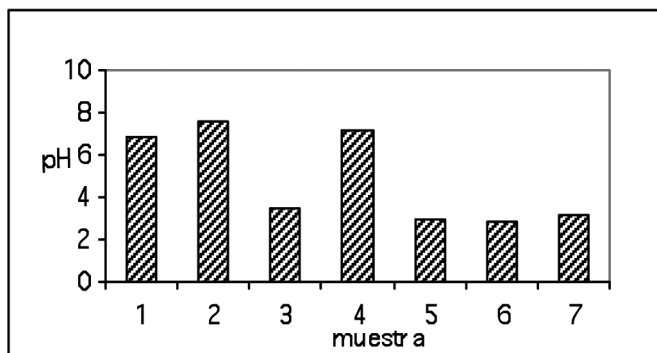


Figura 3. pH de las aguas de los 7 puntos muestreados.

**Tabla 6.** Contenido de metales pesados de las muestras de aguas (mg kg<sup>-1</sup>).

Número	Cu	Cd	Zn	Fe	Mn	Pb	Cr	Ni	Co	U
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0,5	0,1	10,1	5,35	144	0,3	n.d.	6,9	2,7	25,9
4	0	0	0	0,1	1,9	0	0	0	0	0
5	3,9	0,62	50,4	55,6	465	1,4	0,3	41,9	15,7	87,6
6	4,4	0,63	57,9	79,0	532	1,7	0,3	47,2	16,9	106
7	1,8	0,17	13,4	13,1	120	0,3	0	10,7	3,9	25,3

## CONCLUSIONES

i) Los resultados obtenidos en este estudio muestran que la extracción de metales pesados con agentes orgánicos complejos (*DTPA*, *EDTA*) en los suelos contaminados son los que mejor estiman la disponibilidad de los metales pesados estudiados; de hecho las correlaciones más altas entre todos los elementos y métodos de extracción se dan con estos dos extractantes.

ii) En la totalidad de las muestras de suelo no se encontraron metales pesados extraíbles en cantidades importantes debido a los valores de pH edáficos próximos a la neutralidad, por lo que no presentan peligrosidad para el medio ambiente.

iii) No se detectaron indicios de U extraíble ni en suelos ni en escombreras. Además, y al contrario de lo esperable, las bajas cantidades totales de este elemento demuestra que se extrajo casi la totalidad de este elemento de la zafra (piedras), siendo eficaces los procesos de las plantas extractivas. Como excepción las muestras 6 (suelo junto a escombrera Fé 3-3; 10-20 cm) y 9 (escombrera Fé 3-3 reforestada con encina) poseen contenidos considerablemente más altos que las demás. Por tanto, no se puede considerar que exista riesgo general para este metal, si acaso localizadamente.

3) Los elementos totales analizados superan en varios casos a los del suelo testigo, por lo que existe contaminación artificial ocasionada por los procesos mineros en la zona; prueba de ello es que las muestras de las tres escombreras (muestras 7, 8 y 9) son las que presentan valores superiores al testigo (10 y 11), y mayores índices de contaminación (*PI*). También hay que considerar contaminación natural, deducible cuando se comparan los valores de referencia obtenidos con los niveles de referencia europeos.

4) Las aguas, con pH muy ácido (depósitos artificiales no tratados), no son recomendables para regar debido a los altos valores que presentan los metales pesados contenidos.

*Agradecimientos:* Deseamos expresar nuestro agradecimiento a ENUSA por la valiosa ayuda prestada para la realización de este trabajo y, en especial, al geólogo D. Javier Ruiz por su colaboración en el apartado bibliográfico y la detallada visita de la explotación minera.

## BIBLIOGRAFÍA

- AFNOR. 1994. *Qualité des sols. Méthodes d'analyses-recueil de normes françaises*. AFNOR, Paris.
- Alloway B.J. 1990. *Heavy metal in soils*. J. Wiley, New York. 339 pp
- Arias M, E. López, D. Fernández y B. Soto. 2004. Copper distribution and dynamics in acid vineyard soils treated with copper-bases fungicides. *Soil Sci.* 169: 796-805.
- Both R.A. y A. Arribas y B. De Saint André. 1994. The origin of breccia-hosted uranium deposits in carbonaceous metasediments of the Iberian Peninsula: U-Pb geochronology and stable isotope studies of the Fé deposit, Salamanca province, Spain. *Econ. Geol.* 89: 584-601.
- Catalán La Fuente J. (1981). *Química del Agua*. Ed. Catalán La Fuente, Madrid. 383 pp.
- Echevarría G., M.I. Gsheppard y J.L. Morel. 2001. Effect of pH on the sorption of uranium in soils. *J. Environ. Radioact.* 53: 257-264.
- Gupta S.K., M.K. Vollmer y R. Krebs. 1996. The importance of mobile, mobilisable, and pseudo total heavy metal fractions. I Soil for three-level risk assessment and risk management. *Sci. Total Environ.* 178:11-20.
- Hartstein A.M, R.W. Freedman y D.W. Yplatter. 1973. Novel wet-digestion procedure for trace-metal analysis of coal by atomic absorption. *Anal. Chem.* 45:611-614.
- I.G.M.E. 2002. *Terrenos contaminados. Nº 2. Determinación de niveles de fondo y de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos de la Comunidad de Madrid*. I.G.M.E., Serie: Medio Ambiente. Edt. de Miguel, Madrid. 167 pp.
- IHOBE. 1998. *Investigación de la calidad del suelo*. Edt. Gobierno Vasco. Dpto. Ordenación del Territorio, Vivienda y Medio Ambiente, Vitoria.
- Kabata-Pendias A. y H. Pendias. 2001. *Trace elements in soils and plants*. 3ª. edn. CRC Press, Boca Ratón (Florida, USA).
- Komárek M., J. Száková, M. Rohosková, H. Javorská, V. Chrástný y J. Balík. 2008. Copper contamination of vineyard soils from small wine producers: A case study from the Czech Republic. *Geoderma* 147: 16-22.
- Kwang-Koo K. y K. Kyoung-Woong. 2001. Characteristics of tailings from the closed metal mines as potential contamination source in South Korea. *Environ. Geol.* 41:358-364.
- Lebourg A y T. Sterckeman. 1996. Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en trace du sol. En: H. CIE-SIELSKI Y N. PROIX (eds.) *Agronomie*, 16: 201-215.

- Martín Izard A., A. Arribas, D. Arias, J. Ruiz y F.J. Fernández. 2002. The Fé deposit, west-central Spain: tectonic-hydrothermal uranium mineralization associated with trans-pressional faulting of alpine age. *The Canadian Mineralogist*. 40: 1505-1520.
- Micó C, M. Peris, L. Recatalá y J. Sánchez. 2007. Baseline values for heavy metals in agricultural soils in an European Mediterranean region. *Sci. Total Environ*. 378: 13-17.
- Navarro A., D. Collado, M. Carbonell y J.A. Sánchez. 2004. Impact of mining activities on soils in a semi-arid environment: Sierra Almagrera district, SE Spain. *Environ. Geochem. & Health* 26: 383-393.
- Pereira R., S.C. Antunes, S.M. Marques y F. Gonçalves. 2008. Contribution for tier 1 of the ecological risk assessment of Cunha Baixa uranium mine (Central Portugal): I. Soil chemical characterization. *Sci. Total Environ*. 390: 377-386.
- Pérez Del Villar L., J. Bruno, R. Campos, P. Gómez, J.S. Cózar, A. Garralón, B. Buil, D. Arcos, G. Carretero, J. Ruiz y P. Hernán. 2002. The uranium ore from Mina Fe (Salamanca, Spain) as a natural analogue of processes in a spent fuel repository. *Chem. Geol.* 190: 395-415
- Ruiz J., M. Criado, S. Carretero M.L. Bordonaba y J. Artieda. 1997. La producción de concentrados de uranio en España. Las explotaciones mineras de ENUSA en Ciudad Rodrigo (Salamanca). *Rocas y minerales* 304: 2-13.
- Senesi N, G. Sposito, K.M. Holtzclaw y R. Bradford. 1989. Chemical properties of metal-humic acid fractions of a sewage sludge-amended Aridisol. *J. Environ. Quality* 18: 186-194.
- Vandenhove H., M. Van Hees, K. Wouters y J. Wannijn. 2007. Can we predict uranium bioavailability based on soil parameters? Part 1: Effect of soil parameters on soil solution uranium concentration. *Environ. Pollut.* 145: 587-595
- Takeda A, K. Kimura y S. Yawasaki. 2004. Analysis of 57 elements in Japanese soils, with special reference to soil group and agricultural use. *Geoderma* 119: 291-307.
- Yamaguchi N, A. Kawasaki e I. Iayama. 2009. **Distribution of uranium in soil components of agricultural fields after long term application of phosphate fertilizers.** *Sci. Total Environ*. 407: 1383-1390.



# RIESGO DE CONTAMINACIÓN DEL AGUA SUBTERRÁNEA CON PLAGUICIDAS EN LA CUENCA DEL ARROYO PANTANOSO (R. ARGENTINA)

Valeria Gianelli<sup>1</sup>, Francisco Bedmar<sup>2</sup>,  
Hernán Angelini<sup>1</sup>, Virginia Aparicio<sup>1</sup> y José Luis Costa<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Estación Experimental Agropecuaria Balcarce, Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA), C.C. 276, Balcarce 7620 (Argentina). <sup>2</sup>Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Mar del Plata, C.C. 276, Balcarce 7620 (Argentina). <fbedmar@balcarce.inta.gov.ar>. <vgianelli@balcarce.inta.gov.ar> y <jcosta@balcarce.inta.gov.ar>.

**Resumen:** La contaminación del agua subterránea con plaguicidas constituye uno de los principales problemas ambientales a nivel mundial. Por tal motivo el objetivo de este trabajo fue determinar el riesgo potencial de lixiviación de los plaguicidas (herbicidas, insecticidas y fungicidas) más utilizados en 18 series de suelos de la cuenca alta del Arroyo Pantanoso ubicado en el Sudeste de la Provincia de Buenos Aires (R. Argentina). A tal fin se utilizaron los índices conocidos como Factor de Retardo (FR) y Factor de Atenuación (FA) y su log-transformado (FAT), frecuentemente empleados para determinar la vulnerabilidad del agua subterránea, ya que contemplan propiedades del suelo, características hidrológicas, climáticas y de los plaguicidas en evaluación. Para la determinación de los factores se seleccionaron 17 herbicidas, 20 fungicidas y 14 insecticidas, considerándose para el cálculo de los índices una recarga neta de agua subterránea de 1 mm día<sup>-1</sup>. Basado en el FR sólo *Dicamba* (herbicida) y *Acefato* (insecticida) categorizaron como móviles y muy móviles en la totalidad de la superficie, mientras que *Imazetapir* (herbicida) y *Dimetoato* (insecticida) le siguieron en orden de movilidad. Los valores de FAT indicaron que *Imazetapir* y *Picloram* (herbicidas) y *Clotianidin* (insecticida) presentarían los mayores riesgos de contaminación potencial del agua subterránea, mientras que todos los fungicidas estudiados se clasificarían como inmóviles, por lo que el riesgo potencial de contaminación asociado a ellos sería improbable. Los resultados obtenidos indican que los herbicidas presentarían el mayor riesgo de contaminación potencial del agua subterránea en la cuenca en estudio, seguidos por los insecticidas y, finalmente, por los fungicidas.

**Palabras clave:** Factor de retardo, Factor de atenuación, Lixiviación de contaminantes orgánicos.

## **Assessment of pesticide contamination risk in groundwater of the Pantanoso Stream Basin, Argentina**

*Abstract: Contamination of groundwater by pesticides is one of the main environmental worldwide problems. For this reason, the aim of the present work was to assess the potential leaching risk of the most frequently applied pesticides (herbicides, insecticides, and fungicides) in 18 soil series of the Pantanoso Stream basin, Argentina. The retardation factor (RF), the attenuation factor (AF), and the log-transformed attenuation factor (AFT) were applied. These factors rely on soil properties, hydrological and climatic characteristics, and pesticide properties. To calculate the indices 17 herbicides, 20 fungicides, and 14 insecticides were selected. The AF and AFT were calculated using a water recharge value of 1 mm day<sup>-1</sup>. Based on the RF values, only Dicamba (herbicide) and Acephate (insecticide) appeared mobile and very mobile in all stream, while Imazetapyr (herbicide) and Dimethoate (insecticide) were classified from moderately to very immobile. The AFT values indicated that Imazetapyr, Picloram (herbicides), and Clothianidin (insecticide) would show the highest risk of potential contamination of groundwater while all fungicides would be classified as immobile. Accordingly, the herbicides would show the highest risk of potential leaching, followed by insecticides and fungicides.*

*Key words: Retardation factor, Attenuation factor, Leaching of organic pollutants.*

### **INTRODUCCIÓN**

La intensificación de los sistemas productivos, asociada a la incorporación tecnológica y al uso creciente de plaguicidas, ha incrementado el riesgo potencial de contaminación ambiental afectando la calidad del agua subterránea, suelo, aire y, en consecuencia, a la salud humana, flora y fauna. En tal sentido los plaguicidas constituyen la principal fuente de contaminación no puntual del agua subterránea (Hantush *et al.* 2000), los cuales pueden encontrarse o detectarse en los cursos de agua debido al escurrimiento y/o a la lixiviación tanto desde suelos agrícolas como de los no cultivados.

El destino de los plaguicidas en el ambiente constituye un complejo proceso influenciado por las propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas, las prácticas de manejo, las condiciones climáticas, las propiedades del suelo y del agua (Spadotto *et al.* 2002). La potencialidad de los plaguicidas para ocasionar la contaminación del agua subterránea depende de las propiedades del suelo y de los plaguicidas que directa o indirectamente afectan la movilidad y persistencia de los mismos en el suelo. En efecto, la cantidad de plaguicida lixiviado que llega al agua subterránea depende del tiempo de tránsito a través de la zona no saturada (tiempo requerido por los plaguicidas para viajar desde la superficie hasta una determinada profundidad del perfil del suelo) y



de la capacidad de los suelos para retardar o atenuar el movimiento de los plaguicidas (Sanderson y Lowe 2002).

Los programas de monitoreo constituyen una herramienta fundamental para detectar la presencia de plaguicidas en el agua subterránea. Sin embargo, debido al elevado costo y tiempo necesario para llevar a cabo dichas técnicas se han desarrollado en los últimos años diversas metodologías basadas en índices e indicadores, las cuales estiman el potencial de lixiviación de los plaguicidas y el riesgo de impacto en el agua subterránea; los más utilizados son, entre otros, *DRASTIC* (Aller *et al.* 1985) y *G.U.S. (Groundwater Ubiquity Score)*; Gustafson 1991). Rao *et al.* (1985), a diferencia de estos procedimientos que sólo incluyen parámetros hidrológicos o exclusivamente propiedades químicas de los plaguicidas, desarrollaron un modelo para determinar la contaminación potencial del agua subterránea basado en el riesgo de lixiviación de los plaguicidas a través del perfil del suelo. Este método ha sido frecuentemente utilizado por diversos autores (Giambelluca *et al.* 1996; Costa Paraíba *et al.* 2002; Sanderson y Lowe 2002; Bernard *et al.* 2005; Kookana *et al.* 2005) e incluye propiedades del suelo (densidad aparente, contenido de C orgánico, contenido de humedad a capacidad de campo), características hidrológicas y climáticas (profundidad del perfil, recarga neta de agua subterránea) y algunas propiedades de los plaguicidas en estudio (vida media del pesticida  $T_{1/2}$  y coeficiente de reparto del C orgánico en agua,  $K_{oc}$ ). La vida media indica el tiempo que debe transcurrir para que se degrade la mitad de la cantidad original aplicada de un plaguicida, mientras que el  $K_{oc}$  es una medida de la tendencia de un compuesto orgánico a ser retenido por los coloides del suelo (Weber 1994). El modelo establece la determinación de dos índices: **Factor de Atenuación (FA)** y **Factor de Retardo (FR)**.

EL **FA** estima la fracción de plaguicida aplicado a la superficie que se lixivia a través del perfil del suelo en base a la profundidad del horizonte de suelo considerado, el contenido de agua a capacidad de campo, la recarga neta de agua subterránea y la referida vida media de los plaguicidas en el suelo.

El **FR** determina la movilidad de los plaguicidas y es definido en base a la densidad aparente del suelo, el contenido de carbono orgánico edáfico (COS), el citado coeficiente de reparto carbono orgánico-agua y el contenido de humedad en el suelo a la capacidad de campo.

Del mismo modo otros autores (Khan y Liang 1989; Díaz-Díaz *et al.* 1998; Díaz-Díaz y Loague 2000; De Paz y Rubio 2006) han empleado estos modelos para determinar el riesgo de lixiviación de los plaguicidas mediante su integración en Sistemas de Información Geográfica (S.I.G.), herramienta que permite analizar la información espacial y presentar los resultados mediante mapas, con el fin de facilitar el análisis de la información y establecer zonas que presentan mayor riesgo de contaminación potencial. Dicha información en este soporte es una herramienta que puede ayudar en la toma de decisiones y/o de control para la selección de plaguicidas, estrategias de manejo de plagas asociadas a los cultivos y/o sistemas de producción que minimicen el

riesgo de impacto ambiental (IA). También se estima que podría facilitarse el desarrollo de normas legales que prevengan la contaminación de los recursos naturales y posibles riesgos sobre la salud humana.

El **objetivo** del presente trabajo fue determinar el riesgo de lixiviación de los herbicidas, insecticidas y fungicidas más utilizados en 18 series de suelos de la cuenca del Arroyo Pantanoso (Sudeste de la Provincia de Buenos Aires, R. Argentina) utilizando los índices denominados FR y FA e integrar este modelo en un S.I.G. con el fin de visualizar las áreas de mayor riesgo potencial de contaminación del agua subterránea en la cuenca en estudio.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### *Área de estudio y suelos*

La cuenca hidrológica del Arroyo Pantanoso se localiza en el Sudeste de la Provincia de Buenos Aires (37° 45'–37° 55' S y 58° 10'–58° 20' O; R. Argentina), abarcando una superficie de 772 km<sup>2</sup>.

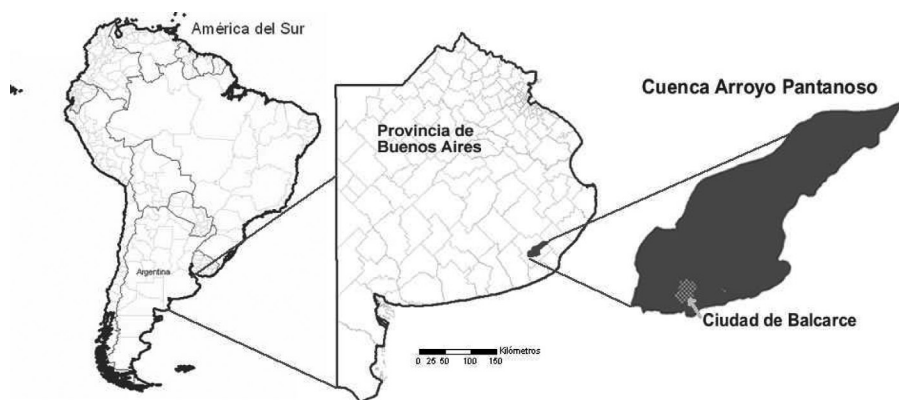
La región presenta clima mesotermal-húmedo-subhúmedo según la clasificación de Thornthwaite (1948) con una temperatura media anual del aire de 13 °C y una precipitación media anual de 928 mm año<sup>-1</sup>.

Los cultivos que se desarrollan en el área incluyen, en general, trigo, girasol, soja, maíz, papa y pastos, predominando el sistema de labranza convencional para la producción de los mismos (R.I.A.P. 2008). Los cultivos de cosecha se realizan principalmente en la zona que abarca la mitad NE-SO inferior de la cuenca (Fig. 1), mientras que en la zona que abarca la mitad superior de la cuenca predominan pastizales y praderas, si bien también se producen los cultivos mencionados selectivamente en las zonas más elevadas.

Las series de suelo se definen como un grupo homogéneo de suelos desarrollados sobre un mismo material original y con la misma secuencia de horizontes de propiedades similares (SAGYP-INTA 1989). En el presente estudio se consideraron 18 series de suelo de la cuenca del Arroyo Pantanoso cuyas características generales se presentan en la Tabla 1.

Las principales series de suelos pertenecientes a las áreas altas de la Cuenca corresponden a los grupos *Paleustoll* (Balcarce) y *Argiudoll* (Mar del Plata), mientras que en las áreas bajas de la misma predominan los grupos *Hapludoll* (Cobo), *Natraquoll* (Ayacucho) y *Natraqualf* (Chelforó), según SAGYP-INTA (1989) y Costa *et al.* (2002).

Dentro de la cuenca estudiada se encuentra la ciudad de Balcarce (40000 habitantes) ubicada en la región SO de la misma (Fig. 1).



**Figura 1.** Localización del área de estudio (Provincia de Buenos Aires, R. Argentina).

Las propiedades fisicoquímicas de los suelos fueron obtenidas de las Cartas de Suelos de la República Argentina (escala 1:50000; SAGYP- INTA 1989) y del Laboratorio de Física de Suelos (EEA-INTA Balcarce).

Para la descripción de los perfiles de los suelos se consideraron las características de los horizontes constituyentes de los mismos (Tabla 1). Debe destacarse que la información de los suelos data de la década de los años '70, habiendo sufrido la región, desde ese entonces, un elevado grado de agriculturización que produjo una disminución principalmente de los contenidos de materia orgánica del horizonte superficial de sus suelos. Por tal motivo se actualizó dicha información utilizando los valores obtenidos en el relevamiento efectuado por Sainz Rozas y Echeverría (2008) en suelos de la región pampeana de Argentina.

**Tabla 1.** Características de las series de suelos de la cuenca del Arroyo Pantanoso (R. Argentina).

Serie de Suelos	Superficie de cuenca ocupada por cada serie (%)	Horizontes edáficos	Profundidad (cm)	Contenido de C orgánico (mg/g)	Densidad aparente (Mg/m <sup>3</sup> )	Humedad a la capacidad de campo (L/dm <sup>3</sup> )	Contenido edáfico de arcilla (%)	pH (agua 1:2,5)
Mar del Plata	33,9	Ap	0-8	28,9	1,1	0,30	23,1	5,9
		A1	8-28	22,0	1,1	0,30	22,4	6,1
		B1	28-31	17,4	1,2	0,28	23,6	6,3
		B21t	31-50	13,6	1,3	0,31	33,3	6,7
		B22t	50-70	5,8	1,5	0,36	31,4	7,0
		B3	70-91	2,9	1,5	0,34	19,6	7,2
		C	91-150	0,4	1,3	0,23	13,7	7,6

(Continúa)

(Viene de la página anterior)

<b>Guido</b>	10,26	<i>A1</i>	0-14	17,5	1,2	0,35	25,7	7,3
		<i>B21</i>	14-34	6,8	1,3	0,40	57,5	8,9
		<i>B22</i>	34-52	4,6	1,4	0,40	38,9	9,1
		<i>B31Ca</i>	52-90	1,4	1,3	0,40	25,5	9,0
		<i>B32Ca</i>	90-130	0,2	1,3	0,40	19,6	9,1
		<i>CCa</i>	130-160	0,2	1,3	0,20	20,6	9,1
<b>Ayacucho</b>	8,74	<i>Ap</i>	0-11	31,8	1,2	0,35	20,2	7,0
		<i>A11</i>	11-24	18,1	1,3	0,40	19,4	7,8
		<i>B21</i>	24-40	8,5	1,4	0,40	47,6	8,6
		<i>B22</i>	40-50	4,8	1,3	0,40	37,8	9,0
		<i>B31Ca</i>	50-75	1,4	1,3	0,40	17,8	9,3
		<i>B32</i>	75-115	0,2	1,3	0,20	15,5	8,5
<b>Balcarce</b>	8,64	<i>CCA</i>	115-125	0,2	1,3	0,20	13,7	8,9
		<i>A1</i>	0-25	29,5	1,2	0,31	25,7	7,0
		<i>B1</i>	25-35	26,4	1,2	0,28	27,8	7,4
		<i>B21t</i>	35-50	12,0	1,4	0,29	31,3	7,4
		<i>B22t</i>	50-70	6,4	1,4	0,54	29,3	7,8
		<i>C</i>	70-150	0,4	1,3	0,23	13,7	7,6
<b>Chelforó</b>	8,35	<i>A1</i>	0-7	17,6	1,1	0,28	16,1	8,1
		<i>B21</i>	7-30	9,8	1,3	0,40	35,5	9,5
		<i>B22</i>	30-50	3,7	1,4	0,40	45,4	9,4
		<i>B31</i>	50-70	2,4	1,3	0,40	26,5	9,2
		<i>B32Ca</i>	70-110	2,0	1,3	0,40	20,7	8,8
		<i>C</i>	110-130	0,8	1,3	0,20	23,8	9,2
<b>Maipú</b>	6,74	<i>A1</i>	0-20	30,9	1,1	0,25	29,1	6,0
		<i>AC</i>	20-40	7,0	1,3	0,17	18,8	6,4
		<i>2B21t</i>	40-60	5,8	1,4	0,36	41	6,8
		<i>B22t</i>	60-90	4,9	1,4	0,27	33,8	7,2
		<i>B3</i>	90-120	2,5	1,4	0,31	24,4	7,2
		<i>CCa</i>	120-125	0,2	1,3	0,20	13,7	8,9
<b>Las Armas</b>	4,67	<i>A1</i>	0-20	21,9	1,1	0,25	21,9	6,9
		<i>AC</i>	20-38	5,5	1,3	0,17	15,8	7,1
		<i>2B2</i>	38-55	4,0	1,4	0,36	40,7	7,5
		<i>B3</i>	55-85	1,9	1,4	0,27	34,5	8,4
		<i>C</i>	85-110	0,3	1,4	0,31	30,3	8,4
<b>Sierra de los Padres</b>	2,04	<i>A1</i>	0-15	63,0	1,1	0,31	32,8	6,1
		<i>B1</i>	15-35	26,4	1,2	0,28	27,8	7,4
		<i>B21t</i>	35-50	12,0	1,4	0,29	31,3	7,4
		<i>B22t</i>	50-70	6,4	1,4	0,54	29,3	7,8
		<i>C</i>	70-150	0,4	1,3	0,23	13,7	7,6

(Continúa)

(Viene de la página anterior)

<b>Cobo</b>	2,02	A11	0-16	28,0	1,2	0,32	20,5	6,4
		A12	16-41	26,8	1,1	0,25	23,3	6,3
		AC	41-55	7,9	1,3	0,17	17,5	6,9
		B21t	55-78	7,9	1,4	0,36	39,1	7,4
		B22t	78-101	7,9	1,4	0,27	33,7	7,8
		B3	101-118	4,0	1,4	0,31	23,4	7,8
		CCa	118-125	0,2	1,3	0,20	1,37	8,9
<b>Tres Esquinas</b>	1,79	Ap/A12	0-30	30,9	1,1	0,30	30,7	6,7
		B1	30-45	7,5	1,2	0,28	38,5	7,4
		B21t	45-70	5,3	1,3	0,31	41,6	7,4
		B22	70-105	2,8	1,5	0,36	36,8	7,9
		B3	105-140	1,9	1,5	0,34	20,8	8,8
C	140-180	1,5	1,3	0,23	19	8,4		
<b>Tandi-leofu</b>	1,31	A1	0-12	21,4	1,1	0,25	22,2	6,7
		A2	12-26	3,4	1,3	0,17	17,3	7,4
		2B21	26-58	1,9	1,4	0,36	54,3	7,4
		2B22	58-80	1,3	1,4	0,27	45,9	7,9
		D2B3	80-120	1,0	1,4	0,31	36,9	8,8
		3C1	120-155	0,4	1,4	0,31	24,4	8,4
3C2Ca	155-165	0,3	1,4	0,31	20,6	8,4		
<b>Arroyo Pantanoso</b>	0,89	A1	0-18	16,2	1,2	0,32	16,1	6,9
		A2	18-31	2,5	1,3	0,17	35,5	8,2
		B21t	31-51	4,3	1,4	0,36	45,4	8,6
		B22t	51-71	4,3	1,4	0,36	26,5	8,6
		B3Ca	71-95	2,4	1,4	0,27	20,7	9,0
C	95-130	0,8	1,3	0,20	23,8	9,2		
<b>Cinco Cerros</b>	0,74	AP	0-23	25,1	1,1	0,31	30,7	5,8
		B2t	23-45	15,3	1,3	0,30	41,8	6,5
		B3	45-91	2,9	1,5	0,34	19,6	7,2
		C	91-150	0,4	1,3	0,23	13,7	7,6
<b>Los Pinos</b>	0,46	A1	0-27	21,7	1,1	0,27	22,5	6,5
		A2	27-41	3,0	1,1	0,28	13,5	7,0
		B21	41-69	3,6	1,2	0,38	30,5	7,0
		B22	69-94	1,3	1,3	0,40	24,8	7,2
		B3	94-125	0,8	1,5	0,39	18,8	7,4
C	125-130	0,6	1,3	0,31	14,5	7,6		
<b>Santo Domingo</b>	0,26	A1	0-12	44,3	1,1	0,25	24,8	6,9
		A2	12-27	3,9	1,3	0,17	8,4	8,2
		2B21	27-54	5,6	1,4	0,36	55,5	8,1
		B22	54-82	4,8	1,4	0,27	41,7	8,4
		B3	82-125	2,4	1,4	0,31	38,2	8,4
C	125-145	0,3	1,4	0,31	22,8	8,6		

(Continúa)

(Viene de la página anterior)

<b>Tandil</b>	0,14	A1	0-12	44,3	1,1	0,25	24,8	6,9
		A2	12-27	3,9	1,3	0,17	8,4	7,0
		2B21	27-54	5,6	1,4	0,36	55,5	7,3
		B22	54-82	4,8	1,4	0,27	41,7	7,5
		B3	82-125	2,4	1,4	0,31	38,2	7,5
		C	125-145	0,3	1,4	0,31	22,8	7,6
<b>La Alianza</b>	0,10	A1	0-20	42,9	1,1	0,31	23,1	6,9
		B1	28-31	17,4	1,2	0,28	23,6	6,3
		B21t	31-50	13,6	1,3	0,31	33,3	6,7
		B22t	50-70	5,8	1,5	0,36	31,4	7,0
		B3	70-91	2,9	1,5	0,34	19,6	7,2
		C	91-150	0,4	1,3	0,23	13,7	7,6
<b>General Piran</b>	0,04	A1	0-13	20,6	1,2	0,35	21,1	6,2
		B21	13-38	5,6	1,3	0,40	52,4	9,0
		B22	38-60	1,5	1,4	0,77	37,7	9,2
		B31	60-90	0,5	1,3	0,65	24,9	9,4
		B32	90-105	0,1	1,3	0,40	30,5	9,2
		CC $\alpha$	105-160	0,2	1,3	0,20	20,6	9,2

### Plaguicidas

Los principales herbicidas, insecticidas y fungicidas utilizados en los sistemas productivos en la cuenca en estudio se determinaron mediante encuestas a profesionales-técnicos de la actividad privada y oficial (Cátedra de Terapéutica Vegetal, Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Mar del Plata; EEA INTA-Balcarce), y a través de informes ya disponibles (Tangorra *et al.* 2006).

En la Tabla 2 se presentan los plaguicidas seleccionados y sus propiedades fisicoquímicas, las cuales fueron obtenidas mediante recopilación de información proveniente de diversas bases de datos (E.P.A., *Pesticide Environmental Fate* <<http://cfpub.epa.gov/pfate/Home.cfm>>, U.S.D.A., *AIDATA* <[www.usi.nrcs.usda.gov/products/W2Q/pest/data/AIDATA.xls](http://www.usi.nrcs.usda.gov/products/W2Q/pest/data/AIDATA.xls)>, y Oregon State University, *Extension Toxicology Network* <<http://extoxnet.orst.edu>> y *Extension Pesticide Properties Database* <<http://npic.orst.edu/ppdmove.htm>>).

### Factor de Atenuación (FA) y Factor de Retardo (FR)

Para estimar el riesgo de lixiviación hacia el agua subterránea de los plaguicidas seleccionados se utilizaron los índices conocidos como Factor de Retardo (FR) y Factor de Atenuación (FA) los propuestos por Rao *et al.* (1985), los cuales contemplan propiedades del suelo, características hidrológicas, climáticas y de los plaguicidas en evaluación.

**Tabla 2.** Propiedades fisicoquímicas (vida media  $T_{1/2}$  y coeficiente de reparto en C orgánico-agua  $K_{oc}$ ) de los principales herbicidas utilizados en la Cuenca del Arroyo Pantanoso (R. Argentina).

Fungicidas referenciados	Vida media ( $T_{1/2}$ )	Coef. rept. ( $K_{oc}$ )	Herbicidas	Vida media ( $T_{1/2}$ )	Coef. rept. ( $K_{oc}$ )	Insecticidas	Vida media ( $T_{1/2}$ )	Coef. rept. ( $K_{oc}$ )
Azoxistrobin	65	1590	2,4 DB	10	20	Abamectin	28	5000
Carbendazim	120	400	2,4-D éster	10	100	Acefato	3	2
Carboxin	7	260	2,4-D sal	10	20	Cartap	5	385
Ciproconazole	144	900	Acetoclor	13	130	Cipermetrina	30	100000
Clorotalonil	30	1380	Atrazina	60	100	Clorpirifos	30	6070
Difenoconazole	49	3494	Dicamba	14	2	Clotiamidin	832	166
Dimetomorf	92	428	Diflufenican	158	1996	Delatametrina	104	186067
Epoxiconazole	335	1502	Flurocloridona	40	990	Dimetoato	7	20
Fosetil aluminio	1	20	Glifosato	47	24000	Endosulfan	50	12400
Ipconazole	330	3001	Imazapir	90	100	Fipronil	96	838
Kresoxim metil	4	100	Imazetapir	90	10	Imidaclopir	127	440
Mancozeb	70	2000	Iodosulfuron	6	50	Lambda-cialotrina	30	180000
Metalaxil	70	50	MCPA	25	20	Tiametoxan	111	245
Metconazole	120	1001	Metribuzin	40	60	Tiodicarb	7	350
Propamocarb	30	359	Metsulfuron	30	35			
Propiconazole	110	650	Picloram	90	16			
Tebuconazole	610	1000	S-Metolacloro	90	200			
Tiram	15	670						
Triadimenol	30	1000						
Trifloxystrobin	5	2709						

Vida media ( $V_{1/2}$ , días); Coeficiente de reparto C orgánico/agua ( $K_{oc}$ ,  $m^3 kg^{-1}$ ).

El **factor de atenuación** (1) estima la fracción de plaguicida aplicado a la superficie que lixivia a través del perfil del suelo y se expresa a través de la siguiente ecuación:

$$FA = \exp [-(0,693 \cdot d \cdot \theta_{FC} \cdot RF) / (q \cdot DT_{50})] \quad (1)$$

donde **d** (cm) es a la profundidad del horizonte de suelo considerado,  $\theta_{FC}$  ( $m^3 m^{-3}$ ) el contenido volumétrico de agua en el suelo a capacidad de campo, **q** ( $cm \text{ día}^{-1}$ ) a la recarga neta de agua subterránea, **DT<sub>50</sub>** (días) la vida media de los plaguicidas en el suelo y **FR** el factor de retardo.

En el presente trabajo se utilizó el índice **FAT** (2) que corresponde a la transformación logarítmica del factor **FA** para simplificar la interpretación de los resultados (Bernard *et al.* 2005):

$$FAT = \text{Ln}(FA) / (-0,693) \quad (2)$$

El **factor de retardo** (3) indica la capacidad de los plaguicidas para lixiviar a través del suelo, teniendo en cuenta la sorción y distribución entre las fases sólidas y líquidas y se define como:

$$\mathbf{FR} = \mathbf{1 + (\rho_d \cdot f_{oc} \cdot K_{oc}) / (\theta_{FC})} \quad (3)$$

donde  $\rho_d$  ( $\text{Mg m}^{-3}$ ) es la densidad aparente del suelo, **foc** es la fracción decimal del contenido de C orgánico (Díaz-Díaz *et al.* 1998) y **Koc** ( $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ ) el coeficiente de reparto en C orgánico-agua.

En el presente estudio tanto el FA como el FR fueron calculados para cada horizonte considerando sus propiedades y profundidad. A fin de realizar los cálculos se consideraron los horizontes edáficos de cada serie de suelo. Posteriormente se determinaron los factores globales para el perfil de suelo integrando los índices parciales obtenidos para los horizontes de cada serie de suelo (4) en base a la metodología propuesta por Spadotto *et al.* (2002) y Kookana *et al.* (2005):

$$\mathbf{FAT}_{\text{global}} = \mathbf{\Pi_i \cdot FAT_i} \quad (4)$$

donde  $\Pi$  indica el producto de los índices obtenidos para cada horizonte y el sufijo  $i$  designa a los horizontes ( $i = A, E, B, C, D, \text{etc.}$ ).

Una vez calculados los índices FR y FAT, se clasificaron los plaguicidas en base a su movilidad y su potencial de lixiviación empleando la clasificación propuesta por Khan y Liang (1989), como se muestra en la Tabla 3.

### *Recarga Neta de Agua Subterránea*

La recarga neta de agua subterránea se estimó a partir del estudio realizado por Aparicio *et al.* (2008); estos autores utilizaron para los cálculos de la recarga el modelo *LEACHM* versión *W* (*Leaching Estimation and Chemistry Model*; Wagenet y Hutson 1989) para una serie de 8 años, seleccionando el valor promedio obtenido para el período considerado ( $1 \text{ mm día}^{-1}$ ).

### *Mapas de riesgo*

Una vez determinados los índices se generaron mapas del FR y FAT para cada plaguicida utilizando el programa *ESRI ArcMap 9.2*, a fin de visualizar las áreas de mayor riesgo de contaminación potencial del perfil edáfico en la cuenca en estudio. Para su confección se obtuvieron los índices de cada serie de suelo y se ponderaron en base al porcentaje de participación en cada unidad cartográfica, la cual constituye la unidad de mapeo empleada para la representación de los resultados a través de mapas de riesgo.



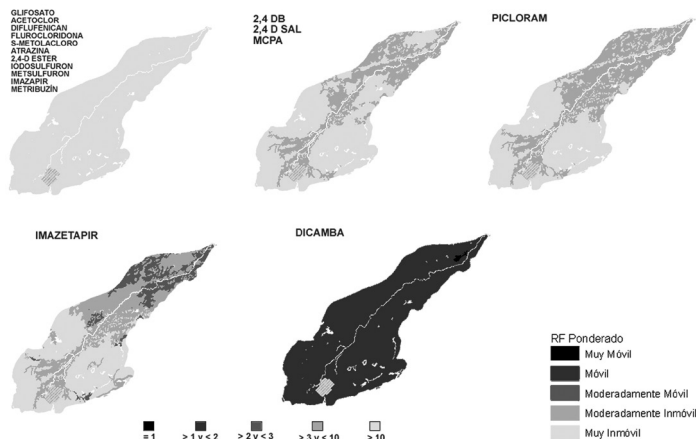
**Tabla 3.** Clasificación de los plaguicidas en base al índice FR, FA y FAT.

Factor de retardo (FR)	Clasificación en base a movilidad de plaguicidas	Factor de atenuación (FA)	FA transformado (FAT)	Clasificación según probabilidad de riesgo de contaminación
= 1,0	muy móvil	$\geq 2,5 \times 10^{-1}$ y $\leq 1,0$	$\leq 2,0$	Muy improbable
$> 1,0$ y $< 2,0$	móvil	$\geq 1,0 \times 10^{-1}$ y $< 2,5 \times 10^{-1}$	$\geq 2,0$ y $< 3,0$	Probable
$\geq 2,0$ y $< 3,0$	moderadamente móvil	$\geq 1,0 \times 10^{-2}$ y $< 1,0 \times 10^{-1}$	$\geq 3,3$ y $< 7,2$	Moderadamente probable
$\geq 3,0$ y $< 10,0$	moderadamente inmóvil	$\geq 1,0 \times 10^{-4}$ y $< 1,0 \times 10^{-2}$	$\geq 7,2$ y $< 13,3$	Improbable
$\geq 10,0$	muy inmóvil	$< 1,0 \times 10^{-4}$	$> 13,3$	Muy improbable

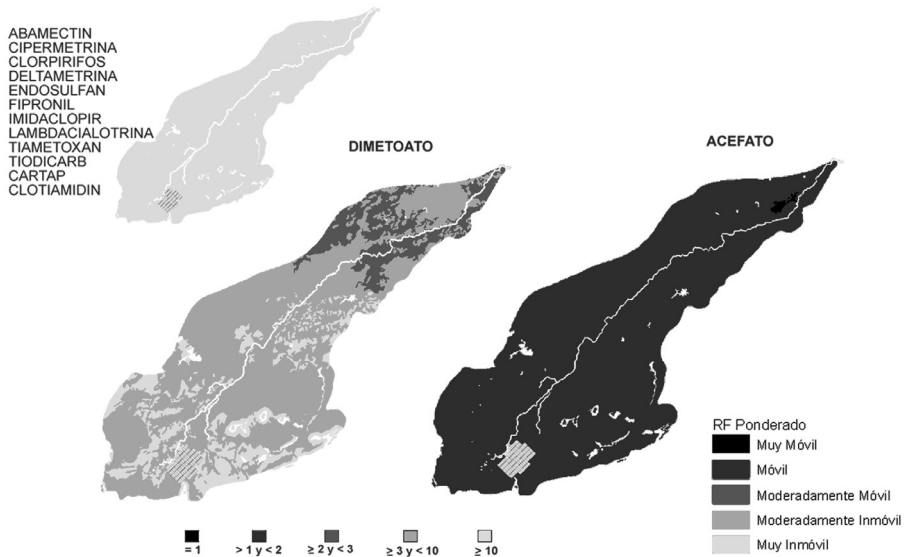
## RESULTADOS

### 1. Factor de Retardo (FR)

En las Fig. 2 a 4 se presentan los mapas de riesgo generados en base al índice RF, apreciándose que sólo *Dicamba* (herbicida utilizado en trigo) y *Acefato* (insecticida curasemillas utilizado en cultivos de invierno y de verano) categorizaron como muy móviles en el 0,3 % del área y móviles en el 96,0 % de la superficie, mientras que *Imazetapir* (herbicida utilizado en soja y maíz tolerante) y *Dimetoato* (insecticida empleado en cereales de invierno y soja) le siguieron en orden de movilidad, clasificando desde muy inmóvil hasta moderadamente móvil. Los restantes plaguicidas resultaron incluidos en las categorías moderadamente inmóvil–muy inmóvil.



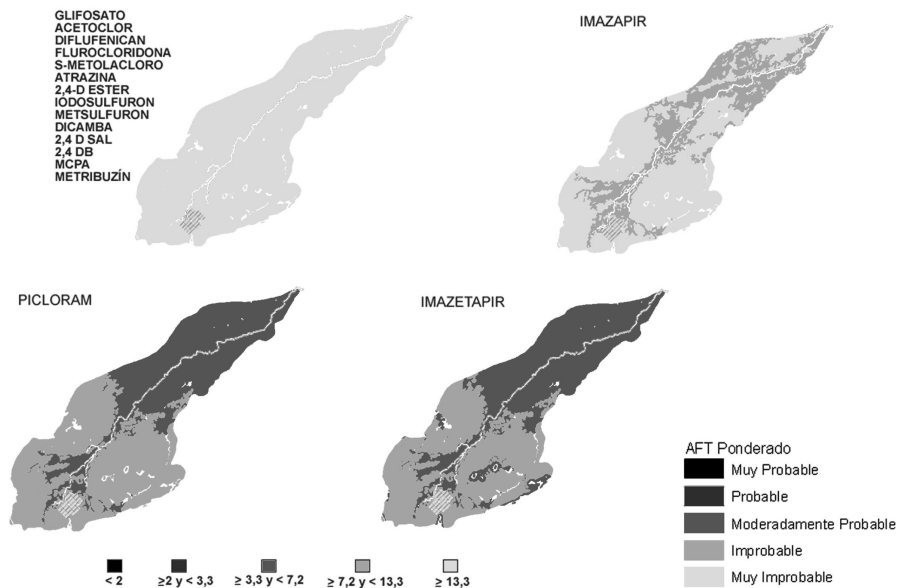
**Figura 2.** Clasificación de los herbicidas evaluados en base a su movilidad estimada mediante el índice FR ponderado por serie de la Unidad Cartográfica en la Cuenca Alta del Arroyo Pantanoso (R. Argentina).



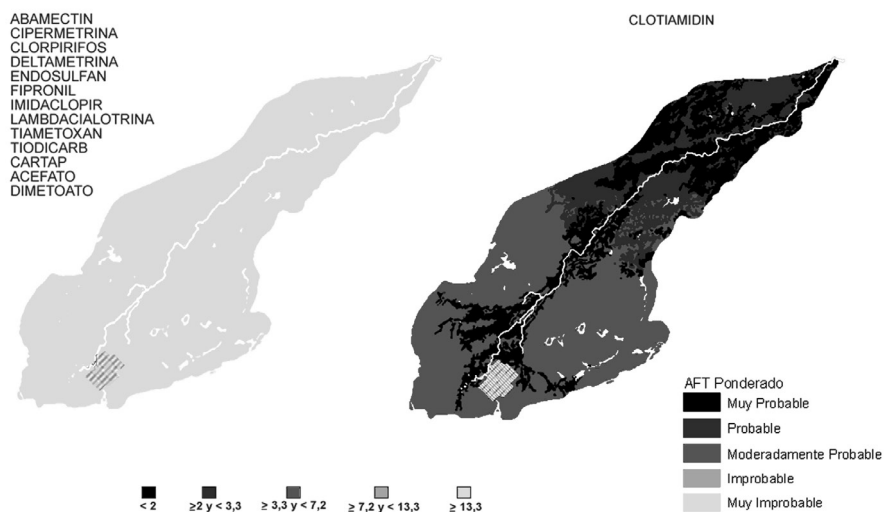
**Figura 3.** Clasificación de los insecticidas evaluados en base a su movilidad estimada mediante el índice FR ponderado por serie de la Unidad Cartográfica en la Cuenca Alta del Arroyo Pantanoso (R. Argentina).



**Figura 4.** Clasificación de los fungicidas evaluados en base a su movilidad estimada mediante el índice FR ponderado por serie de la Unidad Cartográfica en la Cuenca Alta del Arroyo Pantanoso (R. Argentina).



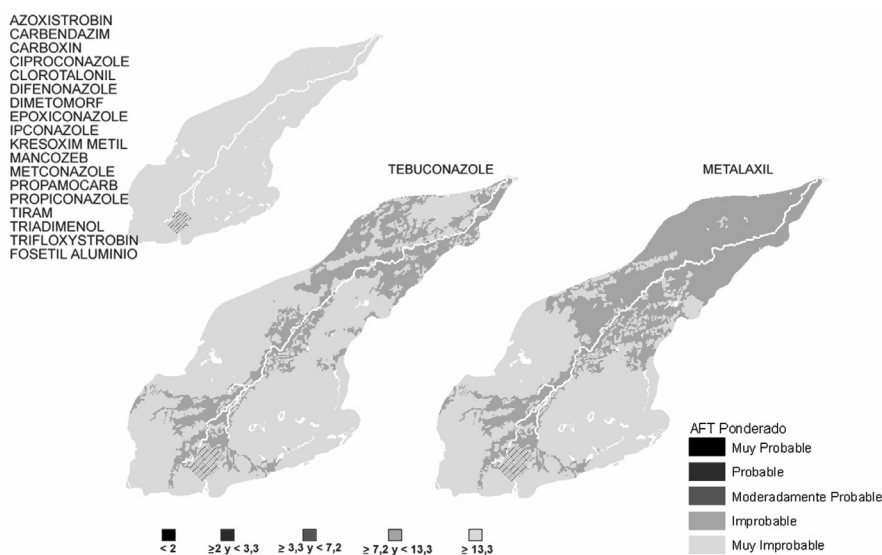
**Figura 5.** Riesgo potencial de lixiviación hacia el agua subterránea de los herbicidas evaluados en la Cuenca Alta del Arroyo Pantanoso determinado mediante el índice FAT.



**Figura 6.** Riesgo potencial de lixiviación hacia el agua subterránea de los insecticidas evaluados en la Cuenca Alta del Arroyo Pantanoso determinado mediante el índice FAT.

## 2. Factor de atenuación (FAT)

Los valores de FAT indicaron que los herbicidas *Imazetapir* y *Picloram* y el insecticida *Clotianidin* presentaron los mayores riesgos de contaminación potencial del agua subterránea. El riesgo asociado a los herbicidas osciló entre improbable y moderadamente probable, mientras que *Clotianidin* categorizó como muy probable en el 27,9 % del área, probable en el 18,5 % y moderadamente probable en el 49,8 % de la superficie. Todos los fungicidas estudiados se clasificaron como inmóviles, determinándose que el riesgo potencial de contaminación ligado a ellos resulta improbable o muy improbable (Fig. 5 a 7).



**Figura 7.** Riesgo potencial de lixiviación hacia el agua subterránea de los fungicidas evaluados en la Cuenca Alta del Arroyo Pantanoso determinado mediante el índice FAT.

## DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos indican que los herbicidas presentarían el mayor riesgo de contaminación potencial del agua subterránea en la cuenca en estudio, seguidos por los insecticidas y finalmente por los fungicidas. La variabilidad en el riesgo potencial de lixiviación está asociada a diferencias en las propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas y de las series de suelo en evaluación. En tal sentido los herbicidas poseen generalmente menor adsorción, mayor persistencia en el suelo, así como mayor solubilidad que los insecticidas y fungicidas (Funari *et al.* 1995); en consecuencia, presentarían

mayor riesgo de lixiviación y de contaminación potencial en comparación con estos últimos.

En el presente estudio los plaguicidas que presentaron mayor riesgo de lixiviación fueron los herbicidas *Imazetapir* y *Picloram* y el insecticida *Clotianidin*, los cuales poseen elevada vida media en el suelo (>90 días) y bajos valores de K<sub>oc</sub>. Tales resultados son coincidentes con las tendencias reportadas por diversos autores para otros plaguicidas (Spadotto *et al.* 2002; Bernard *et al.* 2005; De Paz y Rubio 2006).

La variabilidad espacial del riesgo de lixiviación obtenida en este trabajo, podría atribuirse a la heterogeneidad de las propiedades fisicoquímicas que presentan las series de suelo en evaluación. Por tal motivo sería factible que, en zonas donde se desarrollan actividades predominantemente agrícolas y con bajo contenido de COS, aquellos plaguicidas que presentan bajo coeficiente de adsorción, alta solubilidad en agua y alta persistencia podrían transformarse en importantes fuentes de contaminación del agua subterránea.

En general, los trabajos que han empleado los índices FR y FA para estimar el riesgo de lixiviación de plaguicidas hacia el agua subterránea han tenido en cuenta una única profundidad del suelo, considerando características homogéneas en el mismo. Sin embargo, esta apreciación podría resultar imprecisa, puesto que el perfil de suelo se halla integrado por diferentes horizontes que presentan propiedades disímiles y que pueden afectar heterogéneamente el comportamiento de los plaguicidas. Por tal motivo en este estudio los factores FR y FA se calcularon para cada horizonte de cada serie de suelo y, posteriormente, se determinaron los índices globales para el perfil de suelo completo. En tal sentido, considerando los factores individuales, todos los plaguicidas presentaron una marcada tendencia a incrementar su movilidad y el riesgo de lixiviación con el aumento de la profundidad del perfil, lo cual está asociado probablemente a la disminución en el contenido de C orgánico en los horizontes subyacentes. Por lo expuesto, el cálculo de los índices por horizontes permitiría obtener una estimación más precisa de los resultados y no incurrir en estimaciones inexactas del potencial de lixiviación de los plaguicidas al considerar propiedades homogéneas en el perfil edáfico.

Cabe destacar que la metodología empleada en este estudio permitió identificar áreas en la cuenca que presentan mayor riesgo de contaminación del agua subterránea respecto del uso de un plaguicida en particular, así como establecer también un orden jerárquico de peligrosidad de los plaguicidas de uso vigente en la zona estudiada. Dicha información, resulta de gran utilidad para considerarse una herramienta fundamental en la toma de decisiones en el manejo de los sistemas productivos con el fin de minimizar el riesgo de contaminación del agua subterránea.

Si bien el FR y FA permiten establecer tendencias generales de lixiviación potencial, para su construcción deberían tenerse en cuenta ciertos aspectos que podrían mejorar la estimación de los cálculos:

- a. Utilización de información de las propiedades ambientales de los plaguicidas obtenida en los suelos y ambientes bajo estudio en lugar de aquella proveniente de bases de datos,
- b. No suponer una recarga constante con la profundidad y el tiempo,
- c. Considerar el posible flujo preferencial,
- d. Tener en cuenta el fenómeno de desorción que podría afectar la persistencia,
- e. Considerar aspectos de la aplicación de los plaguicidas como el método de aplicación y las formulaciones, e
- f. Incorporar el efecto de la temperatura variable según la profundidad.

## CONCLUSIONES

Del análisis realizado se deduce que, para la zona de estudio:

- Los valores FAT indicaron que *Clotianidin*, *Imazetapir* y *Picloram* presentarían los mayores riesgos de contaminación potencial del agua subterránea en la Cuenca del Arroyo Pantanoso (Provincia de Buenos Aires, R. Argentina).
- En base al índice FA los productos *Dicamba* y *Acefato* se categorizaron como móviles y muy móviles en la totalidad de la zona, mientras que *Imazetapir* y *Dimetoato* le siguieron en orden de movilidad.
- El riesgo de lixiviación deducido obedece al orden: Herbicidas > Insecticidas > Fungicidas.

*Agradecimiento:* El presente trabajo se realizó en el marco del Proyecto de Investigación 15/A249, financiado por la Universidad Nacional de Mar del Plata (R. Argentina).

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aller L., T. Bennett, J. Lehr, R.J Petty y G. Hackett. 1985. *DRASTIC: A Standardized System for Evaluating Ground Water Pollution Potential Using Hydrogeologic Settings*. U.S. Environmental Protection Agency Report EPA/600/2-87/035. 622 pp.
- Aparicio V., J.L. Costa y M. Zamora. 2008. Nitrate leaching assessment in a long-term experiment under supplementary irrigation in humid Argentina. *Agr. Water Manage.*, 95: 1361-1372.

- Bernard H., P.F. Chabaliér, J.L. Chopart, B. Legube y M. Vauclin. 2005. Assessment of Herbicide Leaching Risk in Two Tropical Soils of Reunion Island (France). *J. Environ. Qual.*, 34: 534–543.
- Costa J.L., H., Massone, D. Martínez, E.E. Suero, C.M. Vidal y F. Bedmar. 2002. Nitrate contamination of a rural aquifer and accumulation in the unsaturated zone. *Agr. Water Manage.*, 57: 33–47.
- Costa Paraíba L. y C.A Spadotto. 2002. Soil temperature effecting calculating attenuation and retardation factors. *Chemosphere*, 48: 905–912.
- De Paz J.M. y J.L. Rubio. 2006. Application of a GIS–AF/RF model to assess the risk of herbicide leaching in a citrus-growing area of the Valencia Community, Spain. *Sci. Total Environ.*, 371: 44–54.
- Díaz-Díaz R., J.E. García-Hernández y K. Loague. 1998. Leaching potentials of four pesticides used for bananas in the Canary Islands. *J. Environ. Qual.*, 27: 562–572.
- Díaz-Díaz R y K. Loague. 2000. Regional-scale leaching assessments for Tenerife: effect of data uncertainties. *J. Environ Qual.*, 29: 835–47.
- ESRI ArcMap 9.2 . 2006. Licencia 37142261-v9, set ArcGIS Desktop.
- EXTOXNET. Universidades de California-Davis y de Idaho, Oregon State University, Michigan State University y Cornell University. Extension Toxicology Network. Página WEB <<http://extoxnet.orst.edu>>. Consulta: 12 de Abril de 2009.
- Funari E. 1995. Human health implications associated with the presence of pesticides in drinking water. En: M. Vighi y E. Funari (eds.) *Pesticide risk in groundwater*. CRC Press, Boca Raton (Florida, USA). Pp.: 121-130.
- Giambelluca T.W., K Loague, R.E. Green y M.A. Nullet. 1996. Uncertainty in recharge estimation: impact on groundwater vulnerability assessments for the Pearl Harbor Basin, O’ahu, Hawaii (USA). *J. Contam. Hydrol.*, 23: 85–112.
- Gustafson D.I. 1991. Groundwater ubiquity score: A simple method for assessing pesticide leachability. *Environ. Sci. Technol.*, 8: 339–357.
- Hantush M.M., M.A Mariño y M.R. Islam. 2000. Models for leaching of pesticides in soils and groundwater. *J. Hydrol.*, 227: 66–83.
- Khan M.A. y T. Liang. 1989. Mapping pesticide contamination potential. *Environ. Manage.*, 13: 233–242.
- Kookana R.S., R.I. Correll y R.B. Miller. 2005. Pesticide impact rating index: A pesticide risk indicator for water quality. *Water, Air, & Soil Poll.*, 5: 45–65.
- National Pesticide Information Centre Oregon State University, Extension Pesticide Properties Database. Página WEB <<http://npic.orst.edu/ppdmmove.htm>>. Consulta: 10 de Marzo de 2009.
- Rao P.S.C., A.G. Hornsby y R.E. Jessup. 1985. Indices for ranking the potential for pesticide contamination of groundwater. *Soil Crop Sci. Soc. Fl.*, 44: 1–8.
- R.I.A.P., Red de información Agroeconómica para la Región Pampeana. 2008. Página WEB <[www.inta.gov.ar/balcarce/riap/zonal.htm](http://www.inta.gov.ar/balcarce/riap/zonal.htm)>. Consulta: 21 de Mayo de 2009.

- Sainz Rozas H. y H.E. Echeverría. 2008. Relevamiento del contenido de materia orgánica y pH en suelos agrícolas de la región pampeana y extrapampeana. *XXI Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo*. San Luis (R. Argentina).
- Sanderson I.D. y M. Lowe. 2002. Ground-Water sensitivity and vulnerability to pesticides, Cache Valley, Cache County, Utah. *Utah Geological Survey*, Washington D.C. 28 pp.
- SAGYP-INTA. 1989. Carta de Suelos de la República Argentina. 1:50.000. Hoja 3757-31. I.N.T.A., Buenos Aires. 80 pp.
- Spadotto C.A., M.A.F. Gomes y A.G. Hornsby. 2002. Pesticide leaching potential assessment in multilayered soils. *Pestic. R. Ecotox. e Meio Amb.*, 12: 1-12.
- Tangorra M., V. Capello y N. Fortunato. 2006. *Relevamiento de información sobre productos fitosanitarios*. Departamento Uso y Administración de Recursos. Dirección de Ecología y Recursos Naturales. Dirección provincial de preservación de la biodiversidad. Secretaría de Política Ambiental. Gobierno de la Provincia de Buenos Aires (R. Argentina). 53 pp.
- Thornthwaite C. W. 1948. An approach toward a rational classification of climate. *Geogr. Rev.*, 38: 55-94.
- U.S. Environmental Protection Agency. EPA Pesticide Environmental Fate Database. Página WEB: <<http://cfpub.epa.gov/pfate/Home.cfm>>. Consulta: 12 de Abril de 2009.
- USDA-AIDATA. Pesticides properties in the Environment. Página WEB: <[www.wsi.nrcs.usda.gov/products/W2Q/pest/data/AIDATA.xls](http://www.wsi.nrcs.usda.gov/products/W2Q/pest/data/AIDATA.xls)>. Consulta: 27 de Mayo de 2009.
- Wagenet R.J. y J.L. Hutson. 1989. *LEACHM: A process-based model of water and solute movement, transformations, plant uptake and chemical reactions in the unsaturated zone*. Continuum Vol. 2. Version 2. Water Resources Institute, Cornell University. Ithaca, New York. 147 pp.
- Weber J.B. 1994. *Properties and behavior of pesticides in soil*. En: R.C. Honeycutt y D.J. Schabacker (eds.) *Mechanisms of pesticide movement into groundwater*. CRC Press, Boca Raton (Florida, USA). Pp: 15-41.



# ANÁLISIS DE VULNERABILIDAD A LA CONTAMINACIÓN AGROQUÍMICA DE LOS SUELOS DE UNA ZONA AGRÍCOLA PAMPEANA (R. ARGENTINA)

**Luis Alberto Gómez y Gustavo Adolfo Cruzate**

*Instituto de Suelos, C.N.I.A., Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria, Castelar  
(Buenos Aires, R. Argentina). <lgomez@cni.inta.gov.ar> y <gcruzate@cni.inta.gov.ar>*

**Resumen:** Este estudio presenta una metodología para la evaluación de vulnerabilidad de los suelos de un área agrícola de la Región Pampeana de Argentina. La metodología se basó en el uso de la geoestadística con datos disponibles de las variables que afectan la permanencia y atenuación de agroquímicos en los suelos. Los resultados se presentan en mapas temáticos que permiten identificar zonas de acuerdo a su nivel de vulnerabilidad a la contaminación. Más de la mitad del área de estudio (principalmente el Este) tiene severo riesgo de contaminación edáfica.

*Palabras clave:* Contaminación de suelos, Suelos de pampas, Riesgo de contaminación.

## ***Analysis of vulnerability to agrochemical pollution of soils in an agricultural area of the Argentinean Pampa***

**Abstract:** *This study presents a methodology for assessing vulnerability of soils from an agricultural area of the Pampas of Argentina. The methodology is based on the use of geostatistic tools using available data from the INTA, in special variables that affect retention and attenuation of agrochemicals in soils. The results are presented in thematic maps that identified areas according to their vulnerability to contamination. More than the East part of the area has severe risk of soil contamination.*

*Key word:* Soil contamination, pollution risk, Pampean soils.

## INTRODUCCIÓN

De manera general, la agricultura es una de las actividades que ha aumentado significativamente durante las últimas décadas, incrementando potencialmente la cantidad de los contaminantes de origen agrícola (Pérez-Ceballos *et al.* 2009; Lugo-Morín y Rey 2009).

El suelo puede considerarse como un sistema depurador, debido a que es capaz de degradar o inmovilizar los contaminantes (CICEANA 2009: García

y Doronsoro 2009). Los suelos poseen un efecto de inmovilización de los contaminantes gracias a procesos físicos (filtración), físico-químicos (neutralización, adsorción, absorción, precipitación, acomplejación) o biológicos (biodegradación). Esto significa que el suelo acumula muchos contaminantes, desactivándolos o no. Las arcillas y la materia orgánica, debido a sus propiedades de sorción, juegan un papel especialmente importante. Asimismo la capacidad de captación iónica varía de una arcilla a otra y se relaciona directamente con la capacidad de intercambio catiónico.

La vulnerabilidad de los suelos a contaminación de origen agropecuario se puede definir como la facilidad con la cual un agroquímico aplicado en la superficie del suelo puede fijarse en el perfil edáfico (Crosara 2009). De acuerdo con este y otros autores (García y Doronsoro 2009) cuando se supera la capacidad de amortiguación geoquímica del suelo se convierte de hecho en fuente de contaminación. De igual forma un cambio en las condiciones climáticas puede producir la reversibilidad del proceso. Por ello a menudo se habla de que la presencia de contaminantes en el suelo constituye una bomba de tiempo química, que si bien en un determinado momento no produce efecto alguno, sí puede hacerlo en el futuro (García y Doronsoro 2009).

Otros autores (Lugo-Morín 2007; Arumí *et al.* 2009; Perez-Ceballos *et al.* 2009) indicaron que el análisis de vulnerabilidad de los suelos es útil para evaluar el riesgo de contaminación asociado a las prácticas agrícolas que se realizan en una determinada región y elaborar planes de monitoreo y control.

Consecuentemente, el **objetivo** de este trabajo fue definir y aplicar un índice de vulnerabilidad relativo utilizando una combinación lineal de las variables que influyen en la fijación y atenuación de la contaminación por agroquímicos en el suelo en una zona agrícola de la Región Pampeana de la R. Argentina.

## MATERIAL Y METODOS

### *Descripción del área de estudio*

El estudio se realizó en la zona central de la Región Pampeana argentina, concretamente en una franja de, aproximadamente, 13 millones de hectáreas, delimitada por los Ríos Paraná y de la Plata (al Este), el meridiano de 63° 30' (al Oeste) y los paralelos 32° (al Norte) y 35° (al Sur), esto es, comprendiendo el Este de la provincia de Córdoba, Norte de la de Buenos Aires y Sur de la de Santa Fé (Fig. 1).

La actividad del área es netamente agrícola, sobre la cual el Instituto de Suelos (I.N.T.A.) dispone de abundante información.

El clima es templado, con una temperatura media anual de alrededor de 18 °C. Las precipitaciones decrecen de NE a SO (de 1000 a 700 mm año<sup>-1</sup>). El régimen de humedad edáfico es údico en la mayor parte del área, con

un sector de régimen ústico en el Oeste, siendo el régimen de temperatura edáfico térmico (Van Wambeke y Scoppa 1980).

Desde el punto de vista geomorfológico la zona es una amplia llanura cubierta por sedimentos loésicos del Cuaternario. Comprende tres subregiones naturales (Moscatelli 1991) denominadas Pampa Arenosa (medanosa, arenas finas), Pampa Ondulada Alta (ondulada, *loess* espeso) y Pampa Ondulada Baja (suavemente ondulada a plana, con *loess* espeso).

Los suelos más representativos de la Región pertenecen a los órdenes *Molisoles* y *Alfisoles* (Scoppa 1976). Los *Molisoles* ocupan, en general, las posiciones altas del paisaje y aquellas áreas deprimidas donde las condiciones de alcalinidad y drenaje permiten el desarrollo de un epipedón mólico. Los *Alfisoles* se encuentran, en general, en áreas planas con drenaje impedido (INTA 1990).

En todas ellas se desarrolla la vegetación típica de la pradera pampeana.

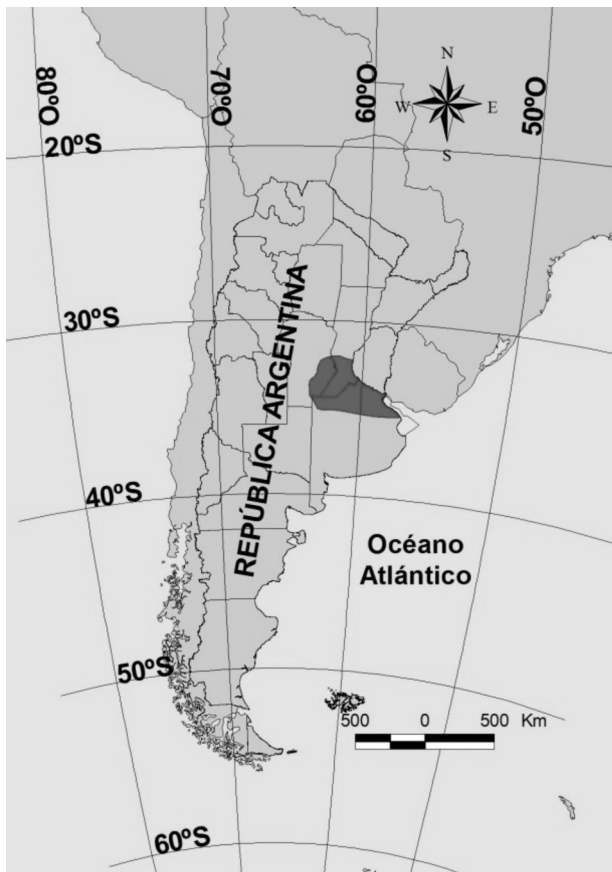


Figura 1. Ubicación del área del estudio.

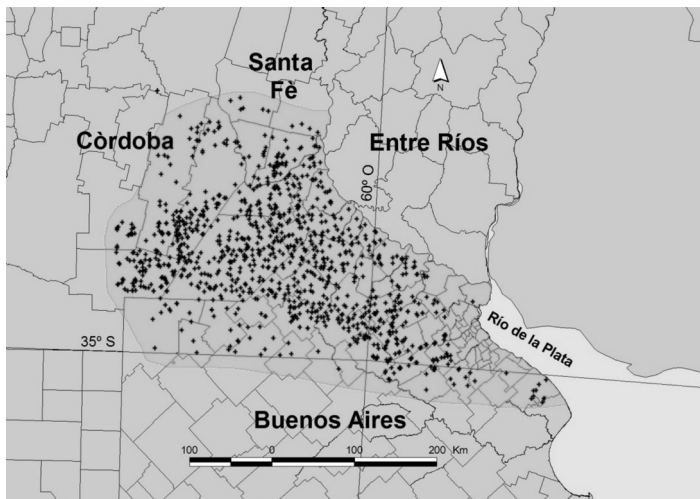
### *VARIABLES CONSIDERADAS*

El material utilizado corresponde a muestras de perfiles edáficos descriptos y muestreados durante el relevamiento de suelos de la Región Pampeana ejecutado históricamente por el INTA, comprendiendo 1.500 perfiles (Fig. 2).

Los parámetros analíticos de las muestras de suelos se determinaron siguiendo los procedimientos de laboratorio del Instituto de Suelos del INTA (Asensio 1976). Se seleccionó la información disponible de parámetros físicos y químicos edáficos útiles para establecer la vulnerabilidad de los suelos a la contaminación. Para definir el índice de vulnerabilidad de eligieron 8 variables; cada una de ellas explica un proceso que caracteriza la fijación de un contaminante al suelo o la capacidad de atenuación, a saber:

- Pendiente (%)
- Espesor del horizonte superior (cm)
- Arcilla (<2  $\mu\text{m}$ ) del horizonte superior (%)
- Limo total (2-50  $\mu\text{m}$ ) del horizonte superior (%)
- Textura de la sección (0 a -1 m)
- Carbono orgánico edáfico del horizonte superior (% C)
- Capacidad de intercambio catiónico del horizonte superior ( $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  suelo)
- Uso del suelo.

En efecto, el riesgo dependerá de las actividades que se realicen sobre los suelos; para definir este riesgo de contaminación por agroquímicos se utilizó la información disponible de *EROS-NASA* (2005) sobre uso del suelo mediante imagen *Modis*. La pendiente atenúa la contaminación.



**Figura 2.** Ubicación de calicatas utilizadas.

*Procesamiento de la información:*

Para el manejo de la información se generó un sistema de información geográfica (S.I.G.). Las calicatas edáficas se georreferenciaron. Se utilizó el Arc-View 3.2 (ESRI) y para los estudios geoestadísticos los módulos de Análisis Espacial. Para obtener los mapas temáticos se generaron modelos por técnicas de interpolación espacial por *krigeado* (Cruzate 2000), utilizando el módulo *Kriging Interpolator 3.2* (Boeringa 1999).

Para calcular los índices aplicados se adaptó parcialmente lo propuesto por Heredia y Fernández Cirelli (2008); se predefinieron rangos para cada parámetro y a cada rango se le asignaron valores del 10 a 100 (donde el 100 representa el valor de la variable que tiene un mayor efecto sobre la fijación o acumulación). En el caso de las variables que representan atenuación se asignaron valores negativos (siendo -100 representa el mayor efecto de atenuación). Se ponderó cada variable de acuerdo a la importancia sobre la fijación y acumulación, asignándole pesos de 1 a 3 (donde 3 fue asignado a las variables de mayor importancia; Tabla 1).

El índice de vulnerabilidad de cada celda se determinó mediante la siguiente fórmula:

$$I = \sum_{i=1}^7 R_i P_i$$

Siendo  $I$  es el índice definido de vulnerabilidad,  $R_i$  el valor de la variable dentro de un rango previamente definido y  $P_j$  la ponderación de la variable con respecto a las otras.

**Tabla1.** Valores de parámetros utilizados y pesos relativos

Parámetros edáficos	Pesos	100	75	50	25	10
<b>Arcilla (%)</b>	3	> 50	30-50	20-30	15-20	0-15
<b>Limo (%)</b>	1	>60	50-60	40-50	30-40	0-30
<b>Carbono (%)</b>	3	>3,0	2,0-3,0	1,5-2,0	0,75-1,5	0-0,75
<b>CIC (cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>)</b>	3	>25	17-25	10-17	5-10	0-5
<b>Espesor A (cm)</b>	1	>30	20-30	15-20	10-15	0-10
<b>Pendiente (%)</b>	-2	>3,0	1,5-3,0	1,0-1,5	0,5-1,0	0-0,5
<b>Textura (clase)</b>	2	Arcillo-arenosa Arcillo-limosa Arcillosa	Franco-arcillo-limosa	Franco-arcillo-arenosa Franco-arcillosa	Franco-Franco-limosa Limosa	Arenosa Areno-franca Franco-arenosa
<b>Uso actual</b>	1	Cultivo	-	Mosaico de cultivos y otros	Pastos	-

### *Mapas temáticos*

Por interpolación de las variables por el método de krigado se generaron mapas de grillas con celdas de  $2 \times 2 \text{ km}^2$ . Cada mapa presenta la distribución de una variable en el área de estudio. Se superpusieron todos los mapas y en una tabla (generada por combinación) se realizaron las operaciones matemáticas para el cálculo de los índices de cada celda.

Los valores obtenidos de los índices se llevaron a una escala normalizada (de 0 a 100), correspondiendo 0 al mínimo valor posible y 100 al máximo, calculándose así cada índice. Esta escala se dividió en cuatro clases (Baja, de 0 a 25; Moderada, de 25 a 50; Alta, de 50 a 75; y Muy Alta, de 75 a 100).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Algunos de los mapas temáticos generados se presentan en las Fig. 3 a 6.

En las Fig. 7 y 8 se presentan los índices de vulnerabilidad y riesgo.

Superponiendo los mapas de vulnerabilidad con el de riesgo y multiplicando entre sí los índices se creó un mapa que plasma el potencial de contaminación de los suelos del área de estudio (Fig. 9).

En Tabla 2 se dan valores de la superficie que abarca cada clase de vulnerabilidad y peligro potencial de contaminación por agroquímicos.

Los resultados aquí presentados son preliminares, pues se basan en el desarrollo de un índice de vulnerabilidad adaptado a la disponibilidad de datos. No obstante, la metodología utilizada permitió discriminar sectores con distintos niveles de vulnerabilidad de acuerdo a las características de los suelos.

El sector que presentó un mayor peligro potencial de contaminación por agroquímicos corresponde a una amplia franja con dirección SE-NO, localizada al Este de la zona estudiada, correspondiéndose con zonas de muy alta vulnerabilidad (suelos de altos contenidos de arcillas y C orgánico edáfico y, por ello, con uso preferentemente agrícola).

La superficie resultante afectada por peligro potencial "Muy Alto" es de  $44.232 \text{ km}^2$ , (correspondiendo a un 34% del área total), mientras que la de peligro potencial "Alto" representó el 27 % del área total. Es decir, se encuentra con severo riesgo potencial de contaminación por agroquímicos más de la mitad de la zona de estudio.

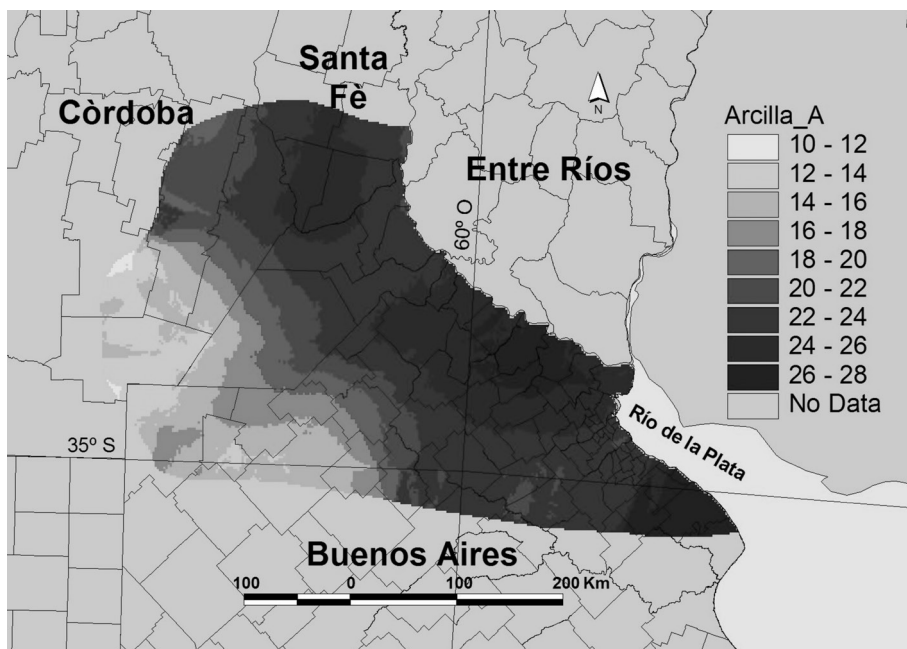


Figura 3. Contenido de arcilla del horizonte edáfico superior.

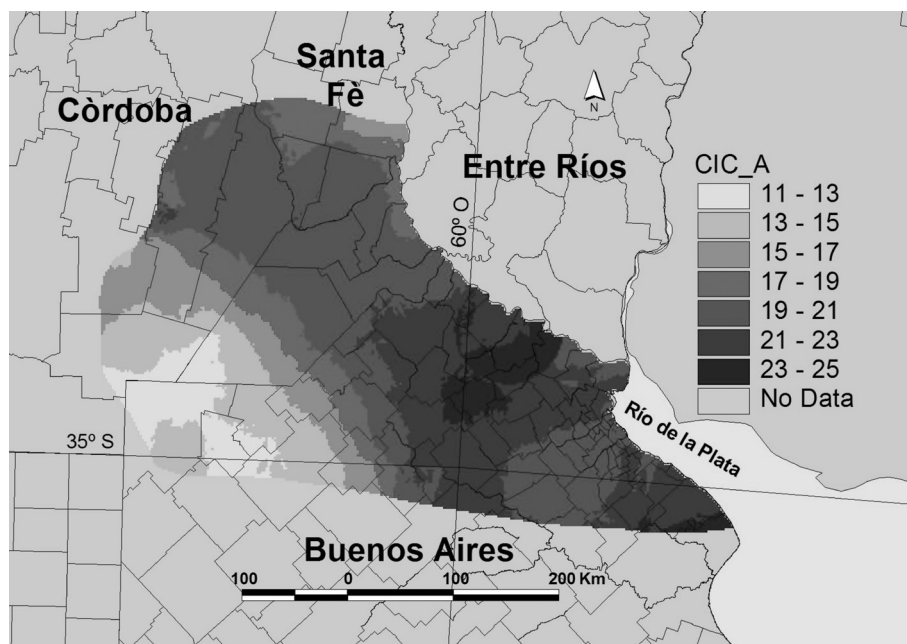


Figura 4. Capacidad de intercambio catiónico del horizonte edáfico superior.

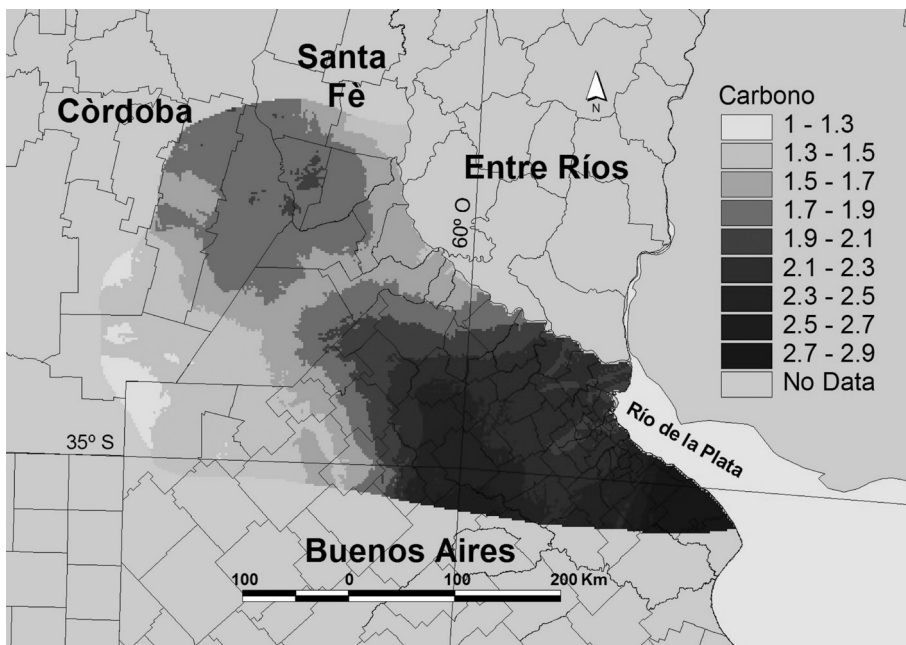


Figura 5. Porcentaje de carbono orgánico del horizonte edáfico superior.

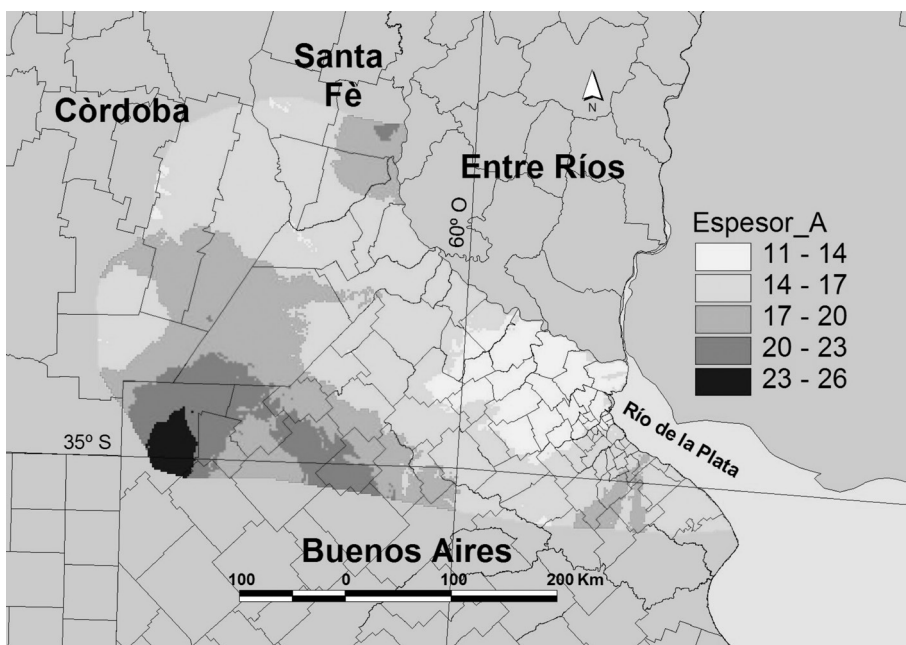


Figura 6. Profundidad del horizonte edáfico superior.



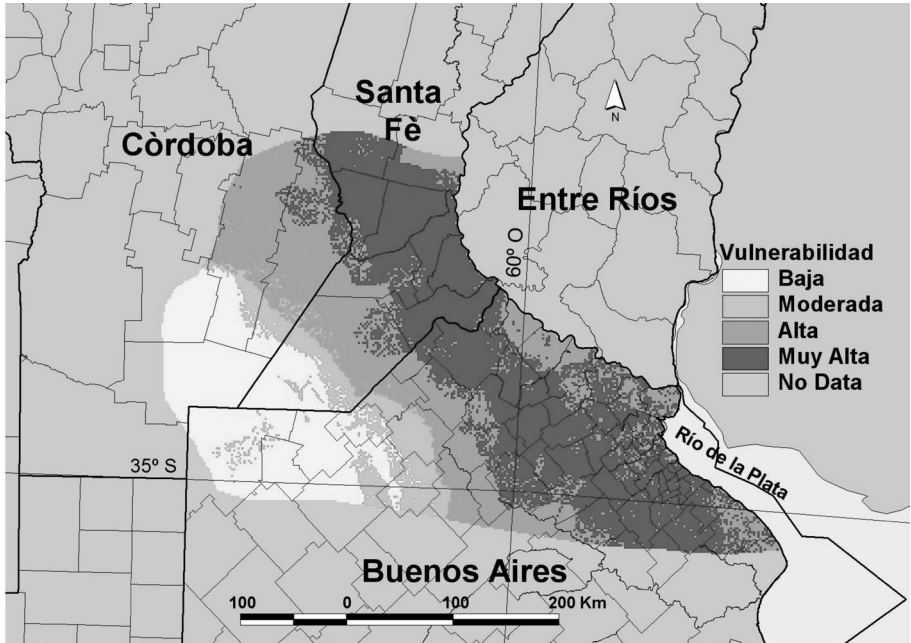


Figura 7. Índice de vulnerabilidad para zona estudiada (R. Argentina).

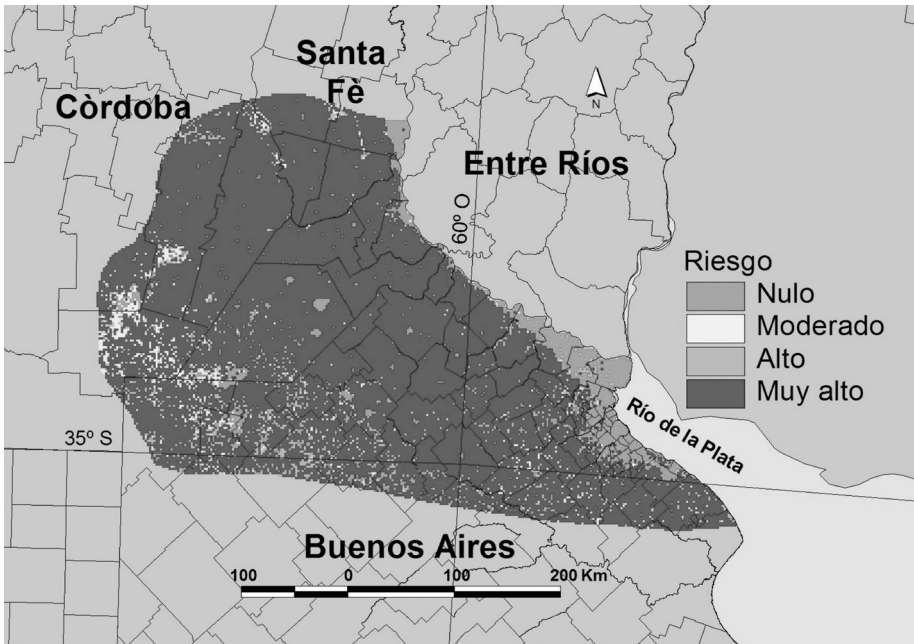
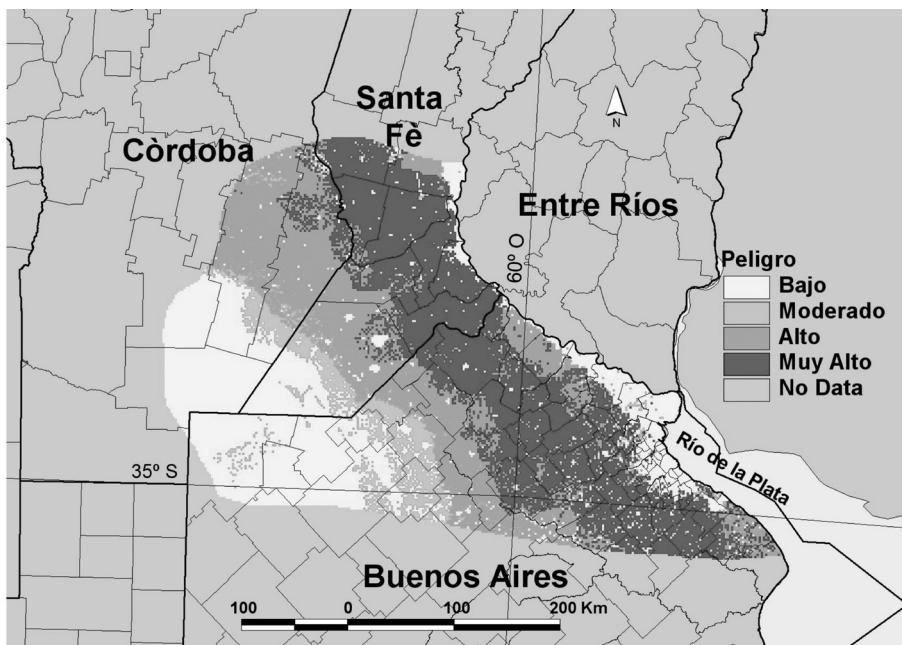


Figura 8. Índice de riesgo para zona estudiada (R. Argentina).



**Figura 9.** Mapa de índice de Peligro Potencial de contaminación por agroquímicos.

**Tabla 2.** Vulnerabilidad y peligro potencial de contaminación en el área en estudio.

Clases	Coefficiente	Vulnerabilidad (km <sup>2</sup> )	Vulnerabilidad (%)	Peligrosidad (km <sup>2</sup> )	Peligrosidad (%)
Bajo	0-25	28.004	21.5	39.248	30.2
Moderado	25-50	11.312	8.7	11.788	9.1
Alto	50-75	39.768	30.6	34.848	27.0
Muy alto	75-100	51.032	39.2	44.232	34.0
Totales		130.116	100	130.116	100

## CONCLUSIONES

Se definió un índice de vulnerabilidad relativo del área seleccionada utilizando una combinación lineal de las variables que influyen en la fijación de agroquímicos. Ello permitió obtener resultados presentados en forma de mapas temáticos generados por un sistema de información geográfica (S.I.G.).

Más de la mitad del área de estudio tiene riesgo severo de contaminación edáfica (principalmente el Este).

El uso de índices es una herramienta robusta que permite conceptualizar problemas complejos, identificando las principales variables o parámetros que afectan el problema en estudio y establecer relaciones simples entre ellas.

Para validar esta metodología sería conveniente realizar un monitoreo más extenso de la contaminación de los suelos por agroquímicos en la zona estudiada.

## BIBLIOGRAFÍA

- Arumí J.L., A.Cortés, L. Salgado y M. Sandoval. 2001. *Análisis de vulnerabilidad de las aguas subterráneas de la cuenca del río Chillán mediante un modelo SIG*. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura, I.I.C.A. Agua, Vida y Desarrollo, Santiago de Chile. Pp.: 1-10.
- Asensio A. 1976. *Técnicas analíticas para determinaciones físico-químicas y químicas en muestras de suelos y aguas*. I.N.T.A., Departamento de Suelos. Tirada Interna Nro 61. Buenos Aires (R. Argentina).
- INTA. 1990. *Atlas de suelos de la República Argentina*. INTA-SAGP-PNUD ARG 85-79. 3 vol. I.N.T.A., Buenos Aires (R. Argentina).
- Boeringa M. 1999. *Kriging Interpolator 3.2 Arcview Spatial Analyst. ESRI (Free Software)*.
- CICEANA. 2009. *Saber más. Contaminación del suelo*. Centro de Información y Comunicación Ambiental de Norte-América. CICEANA. Página WEB: <[www.ciceana.org.mx/recursos/Contaminacion%20del%20suelo.pdf](http://www.ciceana.org.mx/recursos/Contaminacion%20del%20suelo.pdf)>.
- Crosara A. 2009. *Los suelos y los problemas ambientales*. Página WEB: <<http://edafologia.fcien.edu.uy/archivos/Suelos%20y%20problemas%20ambientales.pdf>>.
- Cruzate G.A. 2000. *Caracterización y cartografía de los materiales parentales de los suelos del centro de la Región Pampeana mediante el procesamiento geoestadístico de parámetros químicos y físicos*. Tesis de Magister Scientiae. Ciencias del Suelo, Escuela para Graduados. Facultad de Agronomía, Universidad de Buenos Aires (R. Argentina).
- EROS-NASA. 2005. *Product MCD12Q1 2005\_HDF. Science Data Set Layers MODIS Terra+Aqua Land Cover. Type Yearly L3 Global 500 m SIN Grid V005 (MCD12Q1) U.S. Geological Survey (USGS), Earth Resources Observation and Science (EROS) Center*. Contacto: <[LPDAAC@eos.nasa.gov](mailto:LPDAAC@eos.nasa.gov)>.
- García I. y C. Dorronsoro. 2009. *Contaminación del suelo*. Departamento de Edafología y Química Agrícola Universidad de Granada. España. Página WEB: <<http://edafologia.ugr.es/conta/tema00/home.htm>>.
- Heredia O. y A. Fernández Cirelli. 2008. *Importancia de las propiedades de los suelos en la determinación del riesgo de contaminación de acuíferos*. *Ciencia del Suelo* (Argentina) 26: 131-140.
- Lugo-Morín D. 2007. *Evaluación del riesgo agroambiental de los suelos de las comunidades indígenas del estado Anzoátegui, Venezuela*. *Ecosistemas* 16: 69-79.
- Lugo-Morín D.R. y J.C. Rey. 2009. *Evaluación de la vulnerabilidad a la degradación agroambiental a través del uso del sistema Microleis en los suelos de los llanos centrales de Venezuela*. *Rev. Intern. Contam. Ambient.* 25: 43-60.

- Moscatelli G.N. 1991. *Los suelos de la Región Pampeana*. En: *El desarrollo Agropecuario Pampeano*. I.N.D.E.C., I.N.T.A., I.I.C.A., Grupo Editor Latinoamericano, Buenos Aires (Argentina). 800 pp.
- Pérez-Ceballos R., J. Pacheco-Ávila y J. Euán-Ávila. 2009. *Evaluación a Escala Regional de la Vulnerabilidad del Agua Subterránea a la Contaminación en Yucatán, México*. M.A.E. Pp.: 1-18. Página WEB: <[www.ambiente-ecologico.com/ediciones/informesEspeciales/014\\_InformesEspeciales\\_EvaluacionEscalaRegionalVulnerabilidadAguaSubterraneaContaminacionYucatanMexico.php3](http://www.ambiente-ecologico.com/ediciones/informesEspeciales/014_InformesEspeciales_EvaluacionEscalaRegionalVulnerabilidadAguaSubterraneaContaminacionYucatanMexico.php3)>. Consultada en 2009.
- Scoppa C.O. 1976. Relato de la Comisión VII: *Mineralogía de suelos. La mineralogía de suelos de la llanura Pampeana en la interpretación de su génesis y distribución*. I.D.I.A.-I.N.T.A. Suplemento 33: 659-673. Buenos Aires (R. Argentina).
- Van Wambeke A. y C.O. Scoppa 1980. *Las tasas climáticas de los suelos argentinos*. I.N.T.A.-C.I.R.N. Publicación N°. 168. 39 pp.

# IMPACTO Y RESILIENCIA EN INDICADORES DE CALIDAD DE SUELOS EN SABANAS Y MORICHALES DE LOS LLANOS ORIENTALES VENEZOLANOS CONTAMINADOS POR UN DERRAME PETROLERO

**Danilo López-Hernández**

*Universidad Central de Venezuela. Instituto de Zoología y Ecología Tropical. Laboratorio de Estudios Ambientales, Apdo 47058, Caracas 1041A (Venezuela). <danilo.lopez@ciens.ucv.ve>.*

**Resumen:** La explosión del pozo petrolero MUC-21 en los Llanos Orientales venezolanos causó la dispersión de 36 000 barriles de petróleo (5724 m<sup>3</sup>) que causaron la contaminación de 4600 ha de comunidades vegetales representadas principalmente por sabanas arboladas y morichales (vegetación de palmeras en zonas inundadas). Parte de ambos ecosistemas fueron afectados posteriormente por un incendio. El plan de contingencia para el desastre incluyó deforestación y remoción del suelo contaminado. En esta contribución se analiza como la contaminación modificó el contenido de C del suelo (materia orgánica) que a su vez indujo cambios en las biomásas y actividades microbianas (mineralización y actividades enzimáticas). Este efecto de la contaminación sobre los ecosistemas fue valorado en términos de la recuperación de indicadores de la calidad del suelo una vez transcurrido el evento (resiliencia). La información obtenida permite concluir que el efecto drástico que genera el hidrocarburo sobre el subsistema suelo decrecía con el tiempo. Al parecer hay un efecto de resiliencia en algunos de los parámetros estudiados (C y N microbiano y potencial de mineralización de N) mientras que otros indicadores de calidad del suelo, como es el caso de las actividades fosfatásicas y ureásicas, permanecen afectados un año después del evento.

*Palabras clave:* Recuperación de suelos, Biomasa microbiana, Actividades enzimáticas, Mineralización.

## ***Impact and resilience in soil quality indicators in savannas and palm swamps of western venezuelan llanos contaminated by an oil spill***

**Abstract:** *The explosion and spill of an oil well (MUC-21) in the Venezuelan northern Llanos caused the dispersion of an estimated of 36 000 barrels (5724 m<sup>3</sup>) which contaminated 4600 ha of tropical tree savannas and palm swamp communities ('morichales'). In addition, an accidental fire affected both ecosystems. The local contingency plan to prevent the disaster included deforestation and the removal of the heavy contaminated soil. In this contribution is analyzed the recovering of biological*

*processes through the study of the modification of soil C content (organic matter) which, in turn, induces changes in microbial biomasses and activities (mineralization and enzymatic activities). The overall effect of contamination was evaluated in terms of the recovery of soil indicators after the event (resilience). The information indicates that the drastic effect of the crude on the soil parameters decrease on time. It seems that there is a resilience effect in some soil quality indicators (C and N microbial biomasses) whereas other parameters (enzymatic activities) still continue affected after a year of the event.*

*Key words: Soil recovery, microbial biomass, enzymatic activities, mineralization.*

## INTRODUCCIÓN

La contaminación accidental de ecosistemas terrestres por petróleo o sus derivados, es un evento que puede ocurrir con cierta frecuencia en áreas altamente industrializadas (Vanlooche *et al.* 1975; Samantha *et al.* 2002; Franco *et al.* 2004). En países no productores de petróleo, estos accidentes pueden ser causados, bien por corrosión externa de los tanques de almacenamiento de productos, o por mala operación en el trasvasado del crudo o sus derivados. En el caso de los países productores de petróleo la ruptura de tuberías que conducen los fluidos representa un riesgo mayor de contaminación y en este orden, como una catástrofe ambiental de orden superior debemos colocar la explosión de un pozo petrolero (López-Hernández 1993; Prado-Jatar y Brown 1997).

La ruptura y posterior diseminación de fluidos produce un efecto directo sobre los bienes afectados: casas y edificaciones, relativamente fácil de tasar en daños económicos (monetarios); sin embargo, sobre el medio ambiente el daño, es por lo general más difícil de cuantificar (Prado-Jatar y Brown 1997). Los enormes volúmenes de petróleo que se diseminan en la ruptura de un pozo producen la muerte más o menos rápida de la vegetación y fauna vecina, mientras que los suelos, al igual que las aguas corrientes y subterráneas también se ven afectados (Swader 1975; Costerton *et al.* 1978; Dibble y Bartha 1979; Prado-Jatar y Brown 1997).

La recuperación de una comunidad vegetal contaminada por un derrame masivo de crudo o sus derivados difiere según se trate de un ecosistema natural o un agroecosistema. Si bien, para el primer caso, la documentación es escasa, esta recuperación va a depender en alto grado de la complejidad del sistema, entendiéndose que es más fácil recuperar un ecosistema relativamente homogéneo, por ejemplo, un pastizal, que un sistema de mayor complejidad como, por ejemplo, matas (bosquetes), morichales (vegetación de palmas en zonas inundadas) y bosques de galería. En el caso de agroecosistemas se podría hacer también una consideración similar en cuanto, a si se trata, de un cultivo anual o cultivos perennes. La recuperación de campos

cultivados (cultivos anuales) es relativamente sencilla, e involucra básicamente la degradación microbiana del hidrocarburo residual, lo cual se promueve con un programa adecuado de cuidado, fertilización y labranza (Dibble y Bartha, 1979; Infante 2003). Estas operaciones de biorremediación, son de fácil implementación (ya que constituyen las prácticas agronómicas de rutina) en campos de cultivos, sin embargo son difíciles de adecuar en ecosistemas terrestres naturales afectados por crudos.

La recuperación también va a depender, además de las características propias de las comunidades vegetales afectadas, del tipo y cantidad (volumen) de material que las afectó (calidad y composición química del crudo), al igual que de características intrínsecas del ecosistema tales como textura del suelo, drenaje y fertilidad natural, además de parámetros climatológicos ligados a la precipitación y temperatura.

El efecto que produce el petróleo sobre la microbiología del suelo ha sido bien documentado (Gudin y Syrratt, 1975; Costerton *et al.* 1978; Labud *et al.* 2007). Baldwin (1922) ya señaló el efecto antiséptico del petróleo crudo y analizaba los cambios en la flora del suelo y su actividad (amonificación, nitrificación) por efecto de la adición de dosis creciente de petróleo. Otro fenómeno muy bien estudiado es el incremento en la tasa de respiración o de producción de CO<sub>2</sub> que ocurre por la intensa actividad microbiana que se genera en el suelo después de la adición de hidrocarburos (Gudin y Syrratt 1975; Vanlooche *et al.* 1975; Pulido *et al.* 1993; Labud *et al.* 2007). Este último fenómeno ha sido utilizado ampliamente en la recuperación de suelos contaminados por petróleo ya que, la biodegradación del crudo es un proceso eminentemente aeróbico (Schwendiger, 1968), por lo que un buen contacto entre suelo-crudo y atmósfera contribuye a la rápida desaparición del hidrocarburo; sobre los mismo principios se sustenta la “biodegradación de petróleo en suelos cultivados” o “*land farming*” (Prado *et al.* 1991; Infante 2003).

A pesar de la información relativamente abundante sobre los aspectos prácticos de la biodegradación, poco se conoce sobre los mecanismos enzimológicos involucrados. Así preguntas tales como “si las enzimas que oxidan el hidrocarburo se forman adaptativamente bajo la exposición del crudo o ya están presentes en el microorganismo”, son difíciles de contestar aunque en los últimos años se han empezado a explorar con las técnicas apropiadas (Mac Naughton *et al.* 1999; Joynt *et al.* 2006).

La contaminación por petróleo, aparte de los problemas inherentes a la física de los suelos, v. g., eliminación del aire en los espacios porosos del suelo generándose condiciones de anaerobiosis, produce también un gran cambio en las relaciones C/N y C/P, que a su vez induce condiciones de deficiencias de N y P en el suelo. Esta situación podría ser más acentuada en ambientes terrestres, como es el caso de los suelos de sabana donde normalmente ambos elementos son limitantes (San José y Montes 1989; López-Hernández y Hernández-Valencia 2008).

Pocos trabajos analizan con detalles el efecto que puede tener el exceso de hidrocarburos sobre el desdoblamiento de formas orgánicas de N y P (mineralización y actividades enzimáticas relacionadas). En la literatura aparecen con frecuencia trabajos sobre los aspectos anteriormente señalados (respiración, tasa de consumo de O<sub>2</sub>), pero existe menos información sobre los aspectos enzimológicos y sobre biomasa microbiana de los procesos asociados a la degradación de hidrocarburos.

En 1991 se produjo la explosión y derrame del pozo MUC-21 en el campo petrolero de Musipán, Estado Monagas (Venezuela). Por las características topográficas y geomorfológicas particulares del área se vieron afectados diversos ecosistemas compuestos principalmente por sabanas arboladas abiertas y vegetación de morichales (palma moriche *Mauritia flexuosa*, la cual forma comunidades en sabanas inundadas). Las acciones de contingencia que se efectuaron tras el accidente involucraron la remoción de la capa vegetal, y suelo afectado, para eliminar el crudo, labores complicadas por un fuego posterior al derrame, que aunque es una práctica habitual en los llanos venezolanos, dificultó las labores de limpieza (Pulido *et al.* 1993; Prado-Jatar y Brown 1997).

En esta contribución se estudia la influencia del crudo sobre los ecosistemas afectados, así como su recuperación posterior, en función de las siguientes hipótesis: i) la contaminación por hidrocarburos debió introducir cambios en el contenido de materia orgánica de los suelos afectados que: ii) a su vez se pueden reflejar en la actividad microbiana (y productos del metabolismo de microorganismos) y parámetros relacionados, como alteración de los niveles de Mn y Fe solubles, respiración edáfica, biomasa microbiana y actividades enzimáticas; aunque: iii) cabe suponer que estos efectos instantáneos debieron remitir con el tiempo, lo que permitiría al ecosistema volver a su estado inicial (resiliencia) recuperando los parámetros afectados sus valores originales.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Área de estudio

El área afectada por el reventón del MUC 21 se encuentra localizada entre las poblaciones de Musipán y Santa Bárbara (9° 30' y 9° 45' de latitud Norte y 62° 39' y 63° 49' de longitud Oeste) en el estado Monagas (Venezuela). Corresponde esa región a los llamados Llanos Orientales venezolanos caracterizada por ser planicies con sabanas arboladas entremezcladas con bosques de galerías y morichales (palma moriche, *M. flexuosa*) ubicados a lo largo de las nacientes de agua. Los suelos predominantes pertenecen a los órdenes *Ultisol* y *Oxisol*, con textura superficial arenosa o franco-arenosa; son suelos ácidos de bajo contenido en materia orgánica y N. Por consiguiente la fertilidad natural es baja, al igual que la capacidad para la retención de agua.



La vegetación dominante es la de sabanas de *Trachypogon sp.* Una vez que la capacidad económica de la región se incrementó por la explotación petrolera se ha comenzado un proceso de intensificación de la agricultura local con la introducción de pastos mejorados (principalmente *Brachiaria sp.*) y múltiples cultivos anuales (Sánchez 1977; López-Hernández *et al.* 2005).

### *Muestreo de suelos*

El muestreo se realizó en la época de lluvias del año 1992 un poco más de un año del derrame en los dos ecosistemas más importantes del área: **Unidad Sabana (S)** y **Unidad Morichal (M)**.

Para este trabajo se han considerado tres escenarios diferentes: 1) Unidad afectada por el crudo y que denominaremos: Sabana petróleo (**SP**) y morichal petróleo (**MP**); 2) Unidad natural afectada por el crudo y que además fue quemada, que denominaremos sabana quemada con petróleo (**SQP**) y Morichal quemado con petróleo (**MQP**); y 3) Unidades naturales que no fueron afectadas ni por el crudo ni por el fuego, utilizadas como controles, que denominaremos sabana control (**SC**) y morichal control (**MC**). En todos los casos (suelos afectados y controles) un año después de ocurrido el evento (derrame del crudo), se tomaron tres muestras de suelo superficial (0-15 cm) cada una a su vez, correspondían a 10 submuestras tomadas al azar dentro de la unidad. Conviene señalar que para la Unidad Morichal se muestreó el horizonte mineral (arenoso) con abundante presencia de raíces ya que por los planes de contingencia la parte más superficial estaba afectada por la presencia de escombros.

Todas las determinaciones se hicieron por triplicado.

### *Métodologías aplicadas*

En todos los casos las determinaciones químicas se realizaron sobre muestras de suelo secado al aire y tamizado a través de luz de malla de 2 mm. Las determinaciones microbiológicas y enzimáticas se realizaron sobre suelos intactos (no tamizados) mantenidos a 4 °C.

El pH se midió en una suspensión suelo-agua 1:5, según (Jackson 1982) mediante un pHmetro digital (*EXTECH*, Modelo 671).

Para determinar el C total se utilizó el método de Allen *et al.* (1974) según el cual una muestra de suelo seco es pesada y colocada en un crisol; posteriormente la materia orgánica se destruye en un horno mufla durante 4 h a una temperatura de 450 °C, obteniéndose su valor por diferencia con el valor antes de la calcinación. Para la transformación de materia orgánica edáfica (MOS) en C orgánico edáfico (COS) se utilizó el factor 0,58.

La determinación del N edáfico total (Nt) se realizó mediante digestión Kjeldahl con  $H_2SO_4 + H_2O_2$  en húmedo y posterior destilación y titulación con 0,01 N de HCl (TSBF, 1989).

Se utilizó el método de Olsen y Sommers (1982) para la extracción del P edáfico total (Pt); el P en solución se determinó por el método de Murphy y Riley (1962) modificado por Watanabe y Olsen (1965).

El Fe y el Mn solubles se analizaron de acuerdo al método reseñado por López-Hernández y Burnham (1973). La muestra de suelo seco es agitada durante 18 h con KCl 1 M; luego la suspensión es filtrada con papel *Whatman* 1 y se afora a 100 mL con KCl 1 M; el Fe y Mn en el filtrado son determinados por espectrofotometría de absorción atómica.

### *Carbono microbiano*

Para la determinación del C microbiano se empleó la metodología propuesta por Sparling y West (1988). La técnica utiliza dos muestras de 15 g de suelo, una fumigada (con cloroformo libre de alcohol) y la otra sin fumigar. Como extractor del carbono liberado se usa el sulfato de potasio 0,5 M. Posteriormente a la extracción se procedió a realizar la determinación del C empleando la técnica de oxidación del dicromato de potasio 1 N y la titulación con sulfato ferroso-amónico 0,2 N, usando difenilamina como indicador.

### *Nitrógeno microbiano*

En la determinación del N microbiano se empleó la técnica propuesta por Vance *et al.* (1987) y *Tropical Soil Biology & Fertility* (1989). Para ello se trabajó con dos muestras de 15 g de suelo, una fumigada (con cloroformo libre de alcohol) y la otra no fumigada, usando como extractor del nitrógeno sulfato de potasio 0,5 M. Posteriormente a la extracción del N microbiano la determinación se realizó a través del titulador Kjeldahl (*Tecator* modelo 1002). Para fumigar las muestras del suelo se empleó un desecador y una bomba de vacío.

### *Nitrógeno potencialmente mineralizable*

Se empleó la técnica propuesta por T.S.B.F. (1989). Las muestras de suelo fueron incubadas durante 60 días. El N se extrajo con cloruro de potasio KCl 2 M y la determinación se realizó a través del titulador Kjeldahl, usando en lugar de NaOH el MgO (0,4 g). Al final la mineralización neta es calculada como la diferencia del contenido de N inorgánico (mineral) entre los dos períodos del tiempo de incubación.

### *Actividad fosfatasa ácida*

En la determinación de la actividad fosfatásica se empleó el método descrito por Tabatabai y Bremner (1969); en el cual a 1 g de suelo se le añaden 4 mL de BUM (buffer universal modificado), 0,25 mL de tolueno y 1 mL de PNP (p-nitrofenilfosfato) y se incuba durante 1 h a 37 °C. Una vez finalizado el período de incubación se le agrega 1 mL de  $\text{CaCl}_2$  0,5 M y 4 mL de NaOH 0,5 M, se filtra y se determina la absorbancia a 400 nm en un espectrofotómetro. La actividad fosfatasa se expresa como  $\mu\text{mol}$  p-nitrofenol producidos en una hora por g de suelo.

### *Actividad ureasa*

En la determinación de la actividad ureasa se empleó el método de Tabatabai y Bremner (1972). A 5 g de suelo se le agregan 0,2 mL de tolueno, 9 mL de buffer THAM (tris-hidroximetilaminometano), 1 mL de solución de urea 0,2 M; las muestras se incuban durante 2 h a 37° C. Posteriormente se le agregan 35 mL de  $\text{KCl-Ag}_2\text{SO}_4$ , se agita y se deja enfriar a temperatura ambiente, para ser llevadas a un volumen final de 50 mL con  $\text{KCl-Ag}_2\text{SO}_4$ ; se determina el  $\text{NH}_4\text{-N}$  liberado por destilación al vapor. Los resultados se expresan en  $\mu\text{g}$  de amonio producidos en una hora por g de suelo.

### *Estadística*

Los análisis estadísticos de los datos incluyeron análisis de varianza y múltiples comparaciones de medias aritméticas mediante el programa *STATISTICA* versión 5.0.

## RESULTADOS

### *Características químicas generales de los ambientes analizados*

*Unidad Sabana:* Las sabanas analizadas son de muy baja fertilidad natural, y de pH bastante ácido (4,0–4,7; Tabla 1), con muy bajos valores de COS y Nt, aunque estos últimos parámetros aumentaron significativamente en la sabana contaminada con petróleo y posteriormente quemada (SQP, Tabla 1). La relación C/N también tiende a incrementar en la sabana afectada por petróleo, particularmente en SQP. El P total también fue muy bajo (0,090–0,141  $\text{mg P g}^{-1}$ ) aunque aumentó significativamente en los escenarios SP y SQP. A pesar de los bajos pH registrados, los niveles de Fe, Mn solubles no fueron particularmente altos, ya que, si bien se trata de suelos muy meteorizados, éstos presentan un componente textural arenoso. El contenido de Fe soluble en la sabana natural incrementa significativamente cuando se contamina por

petróleo (SP y SPQ), sin embargo en el caso del Mn, el crudo no afectó la solubilidad de este metal pesado.

*Unidad Morichal:* También presentó valores de pH bajos (4,4–4,6, Tabla 2). Los valores de COS fueron bajos: 24,7 mg C g<sup>-1</sup> para el control-MC; mientras que el morichal con petróleo (MP) y quemado + petróleo (MQP) presentaron valores de 39,2 % y 40,7 mg C g<sup>-1</sup> de C total, respectivamente. Era de esperar que por la condición de anegamiento, los niveles de C en el morichal fuesen superiores a los encontrados en sabanas; pero al escogerse el horizonte mineral y proceder a la eliminación de las raíces el contenido de C orgánico original pueda disminuir sensiblemente.

El contenido de Nt en los morichales analizados (1,34–2,79 mg N g<sup>-1</sup>) fue superior respecto a los suelos de sabanas. Su contenido aumentó significativamente en el escenario MP, respecto al control MC, pero disminuyó, también significativamente, en MQP, tanto en relación al control como a MP. La relación C/N es baja en los morichales control y con petróleo (13-14) e incrementa (29,1) en SQP.

**Tabla 1.** Características generales de los suelos de sabana. Desviación estándar en paréntesis. Promedios seguidos de diferentes letras en la misma columna difieren significativamente. ( $P < 0,05$ ).

Unidad	pH	C total (mg/g)	N total (mg/g)	C/N	P total (mg/g)	Fe soluble (mg/g)	Mn soluble (mg/g)
SC	4,5(0,15)a	23,3(4,1)a	1,06(0,16)a	21,2	0,09(0,02)a	0,0008(0,0002)a	0,009(0,0008)a
SP	4,7(0,25)a	27,1(3,4)a	1,08(0,092)a	24,6	0,13(0,01)b	0,002(0,002)b	0,01(0,0009)a
SQP	4,0(0,1,10)b	42,2(5,6)b	1,35(0,073)b	30,1	0,14(0,02)b	0,006(0,001)c	0,011(0,0009)a

SC = Sabana Control SP = Sabana Petróleo SQP = Sabana Petróleo-Quema.

**Tabla 2.** Características generales de los suelos de Morichal. Desviación estándar en paréntesis. Promedios seguidos de diferentes letras en la misma columna difieren significativamente. ( $P < 0,05$ ).

Unidad	pH	C total (mg/g)	N total (mg/g)	C/N	P total (mg/g)	Fe soluble (mg/g)	Mn soluble (mg/g)
MC	4,6(0,1)a	24,7(2,9)a	1,90(0,14)a	13,0	0,084(0,005)a	0,013(0,011)a	0,012(0,0001)a
MP	4,4(0,1)a	39,2(5,6)b	2,79(0,22)b	14,0	0,356(0,22)b	0,005(0,002)b	0,021(0,002)b
MQP	4,4(0,1)a	40,7(4,7)b	1,34(0,27)c	29,1	0,093(0,004)a	0,014(0,003)a	0,012(0,0008)a

MC = Morichal Control MP = Morichal Petróleo MQP = Morichal Petróleo-Quema.

Los valores de Fe y Mn solubles fueron en general superiores que los registrados en las sabanas, aunque no hay una tendencia definida con relación al efecto del crudo ya que incrementa significativamente para el Mn en el morichal con petróleo, mientras que se reduce significativamente en este escenario para el caso del Fe. El contenido de P total fue bajo, excepto un valor anómalamente alto (para los suelos de la zona) en la unidad MP.

### *Parámetros bioquímicos y microbianos asociados con las diferentes unidades*

*Unidad Sabana:* Hay un efecto notable del hidrocarburo y el fuego sobre las actividades enzimáticas (Tabla 3). Así, la actividad ureasa (AU) disminuye significativamente, mientras que la actividad fosfatasa (AF), aunque en menor proporción- también fue inhibida por la presencia del hidrocarburo; en ambos casos, el efecto fue mayor cuando se combinó el hidrocarburo y la quema (SP y SPQ). En el caso del carbono microbiano (CM), también fue notorio el efecto del hidrocarburo (Tabla 3), particularmente en el caso de la sabana con petróleo, en donde los niveles de C microbiano descendieron a valores correspondientes al 30% del nivel control. Para el N microbiano y el N potencialmente mineralizable, al contrario que para los parámetros relatados anteriormente, no se apreció un efecto marcado de la presencia de hidrocarburo y la práctica de la quema.

*Unidad Morichal:* La actividad enzimática fosfatasa en la unidad morichal presentó un comportamiento similar al observado en el caso de las sabanas (Tabla 4), presentando el control (MC) el mayor valor de todos los registrados ( $2,6 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ); la única diferencia fue que en este caso no hubo diferencia entre MP y MQP. La actividad ureasa presentó valores prácticamente iguales en todos los escenarios, un año después del derrame, entre 28 y  $29 \mu\text{g g}^{-1}$  (Tabla 4).

**Tabla 3.** Parámetros Bioquímicos y Microbiológicos en suelos de sabana. Promedios seguidos de diferentes letras en la misma columna difieren significativamente ( $P < 0,05$ ).

Unidad	Act. Ureásica ( $\mu\text{g/g.h}$ )	Act. Fosfatásica ( $\mu\text{mol/g.h}$ )	C Microbiano ( $\mu\text{g/g}$ )	C Microb/Total C (%)	N Microbiano ( $\mu\text{g/g}$ )	N Mineralizable ( $\mu\text{g/g}$ )
SC	81 a	2,1 a	405 a	1,73	11 a	7 a
SP	49 b	1,4 b	115 b	0,42	8 a	7 a
SQP	18 c	0,6 c	365 a	0,87	10a	5 a

SC = Sabana Control SP = Sabana Petróleo SQP = Sabana Petróleo-Quema.

Nuevamente, la presencia del hidrocarburo tiene un efecto notable sobre los niveles de C microbiano, el cual desciende de 465  $\mu\text{g g}^{-1}$  en el control, a 313 y 215  $\mu\text{g g}^{-1}$  para MQP y MP, respectivamente. A diferencia de la unidad sabana, en los morichales afectados el N microbiano sí se vio afectado por el hidrocarburo; particularmente bajo fue el valor de MQP (10,0  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), mientras que sobre el N potencialmente mineralizable, al igual que con la actividad ureasa, no se observó un efecto significativo del hidrocarburo a un año del evento.

**Tabla 4.** Parámetros Bioquímicos y Microbiológicos en suelos de Morichal. Promedios seguidos de diferentes letras en la misma columna difieren significativamente ( $P < 0,05$ ).

Unidad	Act. Ureásica ( $\mu\text{g/g.h}$ )	Act. Fosfatásica ( $\mu\text{mol/g.h}$ )	C Microbiano ( $\mu\text{g/g}$ )	C Microb/Total C (%)	N Microbiano ( $\mu\text{g/g}$ )	N Mineralizable ( $\mu\text{g/g}$ )
SC	28 a	2,6 a	465 a	1,88	26 a	11 a
SP	29 a	1,3 b	215 b	0,55	16b	9 a
SQP	28 a	1,3 b	313 c	0,77	10 b	11 a

MC = Morichal Control    MP = Morichal Petróleo    MQP = Morichal Petróleo-Quema.

## DISCUSIÓN

Durante el muestreo, y no obstante las labores de contingencia para remover el crudo del ambiente, todavía se podían observar cantidades importantes del hidrocarburo en la zona, sobre todo en las áreas más cercanas al pozo donde ocurrió el reventón. Visualmente la recuperación fue más notable, como era de esperar, en el caso de la sabana por la menor diversidad de este ecosistema respecto al morichal. El derrame de petróleo sobre estos ecosistemas, al igual que la quema de este crudo y de la vegetación afectada, ocurrió un año antes del muestreo, de manera que en el momento de la toma de muestras conseguir un ecosistema similar que sirviese de control (no perturbado) fue una tarea difícil de implementar, ya que si bien pudiera ocurrir que se encontrase una área sin afectar con los mismos componentes (sabanas arboladas y morichales) estos controles podrían no tener, tanto desde el punto de vista fisicoquímico como microbiológico, la misma historia o componentes biofísicos que el área que fue afectada. Todo esto hacía muy difícil (al no haber una historia registrada antes del evento) separar los cambios de las características intrínsecas de los sistemas de los cambios que pudiesen haber ocurrido como consecuencia de los efectos del petróleo y de la quema.

Posiblemente la dificultad planteada podría resolverse parcialmente si se ampliase el número de muestras en los ecosistemas considerados, a saber: mayor número de puntos de muestreo en sabanas y morichales, con petróleo

y quema, y mayor número de sabanas y morichales controles; desafortunadamente localizar ese escenario era muy poco probable y, de hecho, después de múltiples viajes a la zona, se pudo encontrar una sabana y un morichal que físicamente se parecían mucho a la zona del mosaico sabana-morichal en donde ocurrió el derrame y que es la que se estudia en esta contribución.

Con las premisas que hemos establecido es claro que un cambio muy marcado de los índices biológicos del sistema sólo se podía atribuir a efectos del petróleo y no cambios menores que podrían ser atribuidos a una variabilidad espacial en la toma de muestra (Beckett y Webster 1971). Aparte del estudio de campo relatado en esta contribución, se hizo un estudio detallado de los cambios de los mismos parámetros biológicos en un experimento de simulación de contaminación de corta duración (López-Hernández 1993), obteniéndose para algunos parámetros resultados similares a los obtenidos en las muestras de campo.

A un año del evento se encontró que, en general, los niveles de COS habían incrementado en los suelos (sabana y morichal) afectados por el petróleo en relación con los suelos controles (Tabla 1 y 2); en ambos sistemas aparece un mayor contenido de COS en el tratamiento petróleo y quema (SQP y MQP), lo que no es de extrañar porque los crudos como contaminantes introducen *per se* C al sistema que eventualmente puede ser utilizado por los microorganismos (bacterias y hongos) para sus procesos metabólicos (Costerton *et al.* 1978, Labud *et al.* 2007), induciéndose así una mayor actividad respiratoria (evolución de CO<sub>2</sub> y simultánea degradación del crudo por acción microbiana). Sin embargo, llama la atención que en el caso de sitios quemados (SQP y MQP) no hubiese ocurrido una fuerte disminución del contenido de COS posiblemente porque la quema fue sofocada a tiempo sin dar lugar a un efecto drástico sobre las propiedades del suelo.

Los valores de N total no tienen una tendencia definida ya que incrementan para SQP; pero en el caso del morichal el mayor valor se encontró en el caso del MP. La literatura relata un incremento en el número de especies de leguminosas en los ecosistemas terrestres afectados por petróleo (Gudin y Syrratt 1975), información que pudo ser verificada en las observaciones de campo que realizamos en Musipan. Sin embargo, es difícil (con el poco número de datos analíticos que se dispone), señalar un enriquecimiento del suelo con N total como consecuencia de la presencia del crudo y posterior evolución de las comunidades vegetales hacia una predominancia de especies leguminosas. Por otra parte, en áreas afectadas por hidrocarburos se ha señalado un incremento en la presencia de costras de cianobacterias, tal es el caso de suelos subtropicales de Kuwait contaminados por petróleo en la guerra del Golfo (Sorkhoh *et al.* 1992), al igual que en suelos tropicales de Indonesia afectados por crudo (Chaillan *et al.* 2006). El papel de cianobacterias en la fijación simbiótica de N ha sido bien documentado (Aranibar *et al.* 2003; López-Hernández *et al.* 2006) de manera tal que un pequeño incremento en los niveles de N en suelos contaminados por hidrocarburos

no es del todo descartable. Este efecto habría sido algo más acusado en el caso de los morichales que en el de las sabanas.

Por las características del P, elemento que no se volatiliza ni es afectado en sus niveles totales por las condiciones redox del ambiente (López-Hernández 1977), los cambios observados en los diferentes sitios estudiados se pueden atribuir, básicamente, a la variabilidad del sistema (espacial o temporal) y no a un efecto directo del hidrocarburo; el valor de  $0,356 \text{ mg P g}^{-1}$  de P total para el sistema MP (Tabla 2) es anómalo, ya que los niveles de P en la zona son muy bajos, de acuerdo con la literatura local (Sánchez 1977). Se trata de un aspecto que habría que volver a verificar en posteriores muestreos.

En la sabana estudiada el efecto combinado de la quema y el derrame de crudo tiene un efecto marcado sobre la solubilidad del Fe, la cual incrementa de forma significativa, tal fenómeno no se pudo apreciar en los suelos del morichal. En general, la literatura señala que los niveles de Fe y Mn solubles presentan normalmente una gran variabilidad espacial por lo que el número de réplicas a tomar debe ser alto para tener una medida precisa del valor promedio (Khan y Northcliff 1982; Vallejo y López-Hernández 1988). El coeficiente de variación y desviación estándar encontrados (CV, DS, datos no presentados) fueron mucho mayores para el Fe que para el Mn. Un año después del evento no se encontró diferencia significativa en el contenido de C microbiano entre la sabana control (SC) y la sabana quemada y contaminada con petróleo (SQP), lo que sugiere una mayor resiliencia en el caso de SQP respecto a la sabana contaminada y no quemada (SP; Tabla 3). Información similar se obtuvo para las muestras del morichal (Tabla 4).

En general los niveles de C microbiano fueron más altos en el morichal que en la sabana, exceptuándose el caso de MQP. Jenkinson y Powlson (1976), han señalado que en los suelos cultivados, los niveles de C microbiano (biomasa microbiana) representan 1,7–2 % del COS. Los valores encontrados tanto para los suelos controles (no contaminados) como los afectados por petróleo (Tablas 3 y 4) se corresponden bien con los datos de la literatura para suelos tropicales (Singh *et al.* 1989; Nardoto y Bustamante 2003). Si estos valores los relacionamos con su contenido de COS, el C microbiano analizado oscilaría entre 0,42 y 1,88 % de C total (Tablas 3 y 4). Esta información, aunque difiere de la señalada por Jenkinson y Powlson (1976) y Franco *et al.* (2004) para suelos de regiones templadas, no es del todo extraño, ya que los datos presentados por estos autores corresponden a suelos cultivados que, al presentar un mejor nivel nutricional, aportado por los residuos vegetales y fertilizantes, deben tener mayores niveles de poblaciones microbianas. Por otro lado Hernández y López-Hernández (2002) y Hernández-Valencia y López-Hernández (2008) para suelos de sabanas parecidos a la de la sabana de Musipan encontraron niveles de C microbiano mucho más bajos que los aquí presentados.

Los valores de N microbiano y N potencialmente mineralizable en los suelos de sabanas al parecer no fueron afectados por la presencia del



crudo (Tabla 3), pero no se observaron diferencias significativas respecto a los suelos afectados por el vertido y vertido-quema. El mismo comportamiento se obtuvo para el N-microbiano de los suelos del morichal, siendo pero significativa la diferencia respecto al control en el caso de MQP (Tabla 4). Los valores de N-mineralizable fueron prácticamente iguales en estos suelos. En general, los valores de N microbiano, al igual que la tasa de mineralización neta de N, fueron más altos en los suelos de morichales que en los de sabanas, circunstancia que se encuentra muy bien relacionada con los mayores valores de N total encontrados en este ecosistema; una relación similar entre N microbiano y N mineralizable presentó Myrold (1987) para suelos forestales de Oregón y van Faasen y Lebbink (1990) para suelos holandeses bajo diferentes sistemas de labranza.

En general, los valores de N microbiano en los suelos de sabanas fueron bajos (7,6–11,4  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), como es de esperar en suelos tropicales meteorizados de bajos contenidos en C total (Hernández y López-Hernández 2002). Ross (1990) para suelos de pastizales templados de Nueva Zelanda presentó valores mucho más altos de 'N-flush' (esto es, N de origen microbiano obtenido sin hacer la reducción con el factor de corrección como propone el método). El hecho de que la información obtenida (valores algo más bajos respecto al control, aunque sin significación estadística en la mayoría de los casos) sea en general similar para suelos de sabanas y morichales permite concluir que varios meses después del derrame aún se observa cierto efecto del hidrocarburo en las propiedades bioquímicas de estos suelos, aunque al parecer ambos ecosistemas marchan hacia la recuperación de sus niveles de actividad biológica originales.

En lo que concierne a las actividades enzimáticas analizadas, tanto la actividad ureasa como la actividad fosfatasa, se corresponden bien con los valores que se esperarían en suelos tropicales de baja fertilidad natural y con pobre contenido de materia orgánica (Speir y Ross 1975; Eivazi y Tabatabai 1977; Bremner y Mulvaney 1978; Appiah y Thomas 1982; López-Hernández *et al.* 1989; López-Hernández *et al.* 2004). El efecto del hidrocarburo fue menos notorio en los suelos de morichal, donde no se observaron cambios importantes para la actividad ureasa y los niveles de N mineralizable; recientemente Labud *et al.* (2007) observaron un efecto inhibitorio de hidrocarburos sobre las actividades enzimáticas al comparar suelos arenosos y arcillosos de España, encontrando que en suelos arenosos el efecto tóxico es mayor debido a la escasa adsorción del contaminante. Así es posible que el suelo del morichal, si bien arenoso como el de sabana, al tener una mayor contenido de MOS, presente una mayor adsorción del crudo, lo que inhibiría parcialmente su efecto tóxico.

## CONCLUSIONES

Atendiendo a la hipótesis original se pudo comprobar que la contaminación del suelo por el petróleo liviano del pozo MUC 21 produjo cambios importantes en los niveles de MOS, respiración edáfica y la biomasa microbiana (C y N microbiano). El efecto del hidrocarburo y de la quema sobre los niveles de Mn y Fe solubles, debido a la variabilidad espacial de esos parámetros, es más difícil de interpretar.

La información obtenida refuerza el conjunto de recomendaciones prácticas que se han venido utilizando dentro de los planes de contingencia que se implementan en el tratamiento de derrames por crudos en ambientes terrestres. Al parecer hay un efecto de resiliencia en algunos de los parámetros estudiados (C y N microbianos, actividad ureasa en los suelos de morichal y el potencial de mineralización de N); otros indicadores como es el caso de la actividad fosfatasa aun están afectados. Esa información por tanto señala la conveniencia de no introducir durante los planes de contingencia posterior al derrame cambios mayores en el subsistema edáfico. En particular, cualquier método de tratamiento del derrame que incluya remoción del horizonte superficial, o su enterramiento (v. g., colocación de materiales extraños al suelo natural), deben evitarse lo más posible.

*Agradecimientos:* Esta contribución forma parte de un proyecto de investigación elaborado para la Gerencia de Ecología y Ambiente del INTE-VEP, Petróleos de Venezuela. Se agradece la colaboración técnica de C. L. Hernández y G. Briceño. Agradecimiento especial se dan a un par de revisores quienes, con sus oportunos comentarios, contribuyeron a mejorar el manuscrito original.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Allen S.E., M. Grimshaw, A. H. Parkinson, y C. Quarmy. 1974. *Chemical Analysis of Ecological Materials*. Wiley, New York.
- Appiah M.R. y R.L Thomas. 1982. Inositol phosphate and organic phosphorus contents and phosphatase activity of some Canadian and Ghanaian soils. *Can. J. Soil Sci.*, 62: 31-38.
- Aranibar J.N., I.C. Anderson, S. Ringrose y S.A. Mackro. 2003. Importance of nitrogen fixation in soil crusts of southern African arid ecosystems: acetylene reduction and stable isotope studies. *J. Arid. Environ.*, 54: 345-358.
- Baldwin I. L. 1922. Modifications of the soil flora induced by applications of crude petroleum. *Soil Sci.*, 14: 465-477.
- Beckett P.H.T. y R.L. Webster. 1977. Soil variability: A review. *Soils & Fert.*, 34: 1-15.
- Bremner J.M. y R.L Mulvaney. 1978. *Urease activity in soils*. En: *Soil Enzymes*. R.G. Burns (ed.). P. 149-196. Academic Press. New York.

- Chaillan F., M. Gugger, A. Saliot, A. Couté y J. Oudot. 2006. Role of cyanobacteria in the biodegradation of crude oil by a tropical cyanobacterial mat. *Chemosphere*, 62: 1574-1582.
- Costerton J.W., G.J. Brunskill, T. Hutchinson y P. Widden. 1978. Summary of the workshop on ecological effects of hydrocarbon spills in Alaska. *Artic* 31: 408-411.
- Dibble J.T. y R. Bartha. 1979. Rehabilitation of oil-inundated agricultural land: a case history. *Soil Sci.*, 128: 56-60.
- Eivazi F. y M. A.Tabatabai. 1977. Phosphatases in soils. *Soil Biol. Biochem.*, 9: 167-172.
- Franco I., M. Contin, G. Bragato y M. De Nobili. 2004. Microbiological resilience of soils contaminated with crude oil. *Geoderma* 121: 17-30.
- Gudin C. y W.J. Syrratt. 1975. Biological aspects of land rehabilitation following hydrocarbon contamination. *Environ. Pollut.*, 8: 107-112.
- Hernández R.M. y D. López-Hernández. 2002. Microbial biomass, mineral nitrogen and carbon content in savanna soil aggregates under conventional and no-tillage. *Soil Biol. Biochem.*, 34: 1563-1570.
- Jackson M.L. 1982. *Análisis Químico de Suelos*. 3ª edn. Editorial Omega S.A, Barcelona .
- Joynt J.M., M. Bischoff, R. Turco, A. Konopka C. y Nakatsu. 2006. Microbial community analysis of soils contaminated with lead, chromium and petroleum hydrocarbons. *Microbial Ecology* 51: 209-219.
- Jenkinson D. S. y D.S. Powelson. 1976. The effects of biocidal treatments on metabolism in soil. V. A method for measuring soil biomass. *Soil Biol. Biochem.*, 8: 209-213.
- Infante C. 2003. Contaminación de suelos y biorremediación en Venezuela. *Venesuelos* 11:25-30.
- Khan M.A. y S. Northcliff. 1982. Variability of selected soil micronutrients in a single soil series in Berkshire, England. *J. Soil Sci.*, 33: 763-770.
- Labud V., C. García y T. Hernández. 2007. Effect of hydrocarbon pollution on the microbial properties of a sandy and a clay soil. *Chemosphere* 66: 1863-1871.
- López-Hernández D. 1977. *La Química del Fósforo en Suelos Ácidos*. Universidad Central de Venezuela. Ediciones de la Biblioteca. Caracas (Venezuela).
- López-Hernández D. 1993. *Efecto de los derrames petroleros sobre las actividades microbiológicas y enzimáticas en suelos de sabanas: Ensayos de corta y larga duración*. Informe Técnico INTEVEP. Mimeografiado, 45 pp. Caracas (Venezuela).
- López-Hernández D. e I. Hernández-Valencia. 2008. Nutritional aspects in *Trachypogon* savannas as related to nitrogen and phosphorus cycling. *Encyclopedia of Life Support Systems-EOLSS. Tropical Biology and Natural Resources*, UNESCO, París.
- López-Hernández D. y C.P. Burnham. 1973. Extraction methods for aluminium and iron in relation to phosphate adsorption. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 4: 9-16.

- López-Hernández D., R. M. Hernández-Hernández y M. Brossard. 2005. Historia del uso reciente de tierras de las sabanas de América del Sur. *Interciencia* 30: 623-630.
- López-Hernández D., M. Niño, P. Nannipieri y J.C. Fardeau, 1989. Phosphatase activity in *Nasutitermes ephratae* termite nest. *Biol. Fert. Soils.*, 7: 134-137.
- López-Hernández D., Y. Araujo, A.Y. López, I. Hernández-Valencia y C. Hernández. 2004. Changes in the soil properties and in earthworm populations as induced by organic long-term fertilization in Venezuelan Amazonia. *Soil Sci.*, 169: 188-194.
- López-Hernández D., S. Santaella y P. Chacón. 2006. Contribution of free-living organisms to N-budget in Trachypogon savannas. *European J. Soil Biol.* 42: 43-50.
- Mac Naughton S.J., J. Stephen, A. Venosa, G. Davis, Y.J. Chang y D. White. 1999. Microbial population changes during bioremediation of an experimental oil spill. *Applied and Environ. Microbiol.*, 65: 3566-3574.
- Murphy J. y J. P. Riley, 1962. A modified single solution method for determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta*, 27: 31-36.
- Myrold D. 1987. Relationship between microbial biomass nitrogen and a nitrogen availability index. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51: 1047-1049.
- Nardoto G.B. y M.M.C. Bustamante. 2003. Effects of fire on soil nitrogen dynamics and microbial biomass of Central Brazil. *Pesquisa Agropecuaria Brasileira* 38: 955-962.
- Olsen S. R. y L. E. Sommers. 1982. Phosphorus. En: *Methods of Soil Analysis*. Page, A. L., Millar, R. H. y Keeney, D.R. (ed.) S.S.A., Madison (USA). Pp: 403-430.
- Pearson R.W. y F. Adams. 1967. Soil acidity and liming. *Agron. Series*, Nº 12.
- Prado-Jatar A. y M.T. Brown. 1997. Interface ecosystem with an oil spill in a Venezuelan tropical savannah. *Ecol. Eng.*, 8: 49-78.
- Prado A., M. Correa, J. Rodríguez y M. Carneiro. 1991. *Sustancias peligrosas de la IPPCN. Disposición de lodos petrolizados mediante la biodegradación en suelos*. Informe final, INTEVEP, Los Teques (Venezuela).
- Pulido R., M.A. Prado, G. Briceño y C. Hernández. 1993. *Análisis del impacto ambiental generado por el derrame del pozo MUC 21, Musipan, Edo. Monagas*. Proyecto INTEVEP 1305. Nota técnica. Caracas (Venezuela).
- Ross D.J. 1990. Measurements of microbial biomass C and N in grassland soils by fumigation-incubation procedures: influence of inoculum size and the control. *Soil Biol. Biochem.*, 22: 289-294.
- Samanta S.K., O.V. Singh y R.K. Jain. 2002. Polycyclic aromatic hydrocarbons: environmental pollution and bioremediation. *Trends Biotechnol.*, 20: 243-248.
- Sánchez C. 1977. *Algunas experiencias sobre el enclamiento de ultisoles de sabana*. Trabajos premiados en las IX Jornadas Agronómicas. Maracay (Venezuela).
- San José J. J. y R. Montes. 1989. An assessment of regional productivity: the Trachypogon savannas at the Orinoco llanos. *Nature & Resources*, 25: 5-18.
- Schwendinger R. B. 1968. Reclamation of soil contaminated with oil. *J. Inst. Pet.*, 54: 182-197.

- Singh J.S., A.S. Raghubanshi, R.S. Singh y S.C. Srivastava. 1989. Microbial biomass acts as a source of plant nutrients in dry tropical forest and savanna. *Nature* 338: 499-500.
- Sorkhoh N.A., R.H. Al-Hassan y S.S. Radwan. 1992. Self-cleaning of the Gulf. *Nature* 359: 109.
- Sparling G.P y A.W. West. 1988. Modifications to the fumigation-extraction technique to permit simultaneous extraction and estimation of soil microbial C and N. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 19:327-344.
- Speir T.W. y D.J. Ross. 1975. Effects of storage under activities of protease, urease, phosphatase, and sulfatase in three soils under pasture. *N. Z. J. Sci.*, 18: 231-237.
- Swader F.N. 1975. *Persistence and effects of light fuel oil in soil. Conference on prevention and control of oil pollution. American Petroleum Institute, Washington. Pp.: 589-593.*
- Tabatabai M.A. y J.M. Bremner. 1969. Use of p-nitrophenil phosphate for assay of soil phosphatase activity. *Soil Biol. Biochem.*, 1:301-307.
- Tabatabai M.A. y J.M. Bremner. 1972. Assay of urease activity in soils. *Soil Biol. Biochem.*, 4: 479-487.
- Tropical Soil Biology and Fertility*. 1989. *A handbook of methods*. J.M. Anderson y J.S.I. Ingram. CAB International, Wallingford (Gran Bretaña).
- Vallejo-Torres O. y D. López-Hernández. 1988. Variabilidad en el contenido de micronutrientes para suelos cultivados con caña de azúcar. *Ciencia del suelo. Rev. Soc. Argentina Ciencia del Suelo*, 6: 37-43.
- Vance E.D, P.C. Brookes y D.S. Jenkinson. 1987. An extraction method for measuring soil microbial biomass C. *Soil Biol. Biochem.*, 19: 703-707.
- Van Der Linden A.C. y G.J.E. Thijsse. 1965. The mechanisms of microbial oxidation of petroleum hydrocarbons. *Adv. Enzymol.*, 27:469.
- Van Faassen. H.G. y G. Lebbink. 1990. Nitrogen cycling in high-input versus reduced-input arable farming. *Netherlands J. Agricultural Sci.*, 38: 265-282.
- Vanlooche R., R. De Borger, J.P. Voets y W. Verstraete. 1975. Soil and groundwater contamination by oil spills, problems and remedies. *Intern. J. Environ Studies*, 8: 99-111.
- Watanabe F.S. y S.R. Olsen. 1965. Test of an ascorbic acid method for determining phosphorus in water and NaHCO<sub>3</sub> extracts in soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 29: 677-678.



# CONTAMINACIÓN EN BUENOS AIRES (R. ARGENTINA) POR TRANSPORTE DE AEROSOLES PROCEDENTES DE QUEMA DE BIOMASA (AGOSTO 2002)

**Lidia Ana Otero, Pablo Roberto Ristori y Eduardo Jaime Quel**

*CEILAP (CITEFA-CONICET), Juan B. de La Salle 4397, Villa Martelli B1603ALO (R. Argentina) y Escuela Superior Técnica, Facultad de Ingeniería del Ejército. Av. Cabildo 15, Buenos Aires (R. Argentina).*

**Resumen:** La contribución de los aerosoles en el cambio climático, por sus efectos directos e indirectos en el balance radiativo sobre la Tierra, es de difícil determinación en el conjunto de las contribuciones cuantitativas de cada uno de los factores que controlan el clima terrestre. Mediante datos suministrados por dos fotómetros solares pertenecientes a la red mundial AERONET de la NASA, instalados en dos estaciones de la Argentina (CEILAP-BA y Córdoba-CETT), las retro trayectorias HYSPLIT (NOAA) e imágenes satelitales, se identificaron eventos de intrusión de aerosoles provenientes de la quema de biomasa en el Norte de Argentina, Brasil, Paraguay y Bolivia en los últimos años. En este trabajo se estudia, en particular, un evento detectado el 27 de Agosto de 2002. Los resultados obtenidos verifican la tabla de identificación de aerosoles elaborada en un trabajo precedente.

Palabras clave: Aerosol, Quema de biomasa, Fotómetro solar.

**Abstract:** *It is still difficult to quantify the contribution of aerosols on the climate change due to their direct and indirect effects on the Earth's radiative balance. Using the data from two AERONET/NASA sunphotometers placed in Argentina (CEILAP-BA y Córdoba-CETT), HYSPLIT (NOAA), back-trajectories and satellite imagery, it was possible to identify biomass-burning aerosol intrusion events. These episodes took place during the last few years in the Northern part of Argentina, Brasil, Paraguay, and Bolivia. This work focuses particularly on a biomass burning episode detected on August 27<sup>th</sup>, 2002. This result shows agreement with the aerosol identification table developed on a previous work.*

Key words: Aerosol, Biomass burning, Sunphotometer.

## INTRODUCCIÓN

El aire que respiramos no se compone únicamente de gases. También contiene aerosoles, que son pequeñas partículas sólidas o líquidas suspendidas en el aire. Los aerosoles desempeñan un papel muy importante pues tienen una gran influencia en el balance de radiaciones terrestres (D'Almeida 1991), así como en la química de la atmósfera. Sin embargo, las grandes

incertidumbres existentes en el conocimiento de su distribución espacial y en su constitución impiden una cuantificación fiable de sus efectos en el clima y el medio ambiente. Por otra parte, los aerosoles pueden servir también de trazadores de la estructura de la capa límite atmosférica, de la altura de la capa de mezcla y de los flujos de masas de aire (cuyo conocimiento tiene importancia en la inicialización y validación de modelos meteorológicos de escala local y de mesoescala). Algunas de estas partículas son especialmente tóxicas para los humanos, generando serios problemas de salud (Douglas *et al.* 2007; Miller *et al.* 2007).

Cada vez que inspiramos, penetran en nuestros pulmones alrededor de 0,5 litros de aire, aportando oxígeno a nuestro cuerpo. Pero como la atmósfera contiene también miles de partículas en el proceso de la respiración pueden ingresar en los pulmones, pudiendo ser perjudiciales para la salud dependiendo del tamaño y de su composición. Los aerosoles de radio menor a 2,5  $\mu\text{m}$  son los más dañinos para la salud humana ya que, al ser inhalados, pueden alcanzar los alvéolos pulmonares causando síntomas respiratorios, irritaciones, asma, inflamación e, incluso, cáncer.

Los aerosoles se pueden incorporar al aire procedentes de fuentes naturales o antropogénicas. El aire siempre porta componentes naturales como polen, esporas, moho, hongos y bacterias. Los incendios forestales, las erupciones volcánicas y las sequías favorecen la formación de humo, polvo y otros productos que se inyectan en el aire. La contribución de la naturaleza cuenta poco comparada con los efectos de los contaminantes asociados a las actividades humanas (Doyle *et al.* 1990). Las principales fuentes de estos contaminantes incluyen la quema de combustibles fósiles (particularmente carbón), emisiones de fundiciones, plantas de acero y otras instalaciones manufactureras y las emisiones de fuentes móviles (como autos, camiones y aeroplanos; Etzel 1991).

Las propiedades ópticas de las masas de aire son características sensibles a las mediciones con fotómetros solares en las bandas de transmisión atmosféricas ubicados tanto en superficie como en plataformas satelitales. En particular dichas propiedades ópticas pueden utilizarse como elementos que permiten evaluar el impacto de procesos meteorológicos que generan episodios de contaminación ambiental. Por otro lado, si consideramos las mediciones ópticas en un punto, veremos que la estimación de las series temporales de parámetros ópticos contiene la información de las diferentes escalas atmosféricas dominantes en el tiempo.

En este trabajo se estudia un evento de aerosoles de quema de biomasa detectado en dos estaciones de la red *AERONET* en la Argentina; éstas son CEILAP-BA en la ciudad de Buenos Aires (34,5° S; 58,5° O) y Córdoba-CETT en la ciudad de Córdoba (31,5° S; 64,5° O), concretamente a fines de Agosto de 2002.



## MATERIALES Y MÉTODOS

Los fotómetros solares son radiómetros de campo de visión estrecho diseñados para medir irradiancia solar. Estos instrumentos tienen entre 6 y 10 bandas espectrales bien definidas, del orden de 10 nm de ancho de banda *FWHM* (*Full Width Half Maximum*). Los instrumentos usados, controlados electrónicamente, almacenan los datos e incorporan un sistema de barrido automático para un exacto seguimiento y posicionamiento solar.

Las mediciones de los fotómetros solares se pueden usar para obtener parámetros atmosféricos, incluyendo el espesor óptico de aerosoles, agua precipitable, distribución de la irradiancia espectral y cantidad de ozono. El volumen de aerosoles y su distribución de tamaños se pueden obtener por medio de métodos de inversión a partir del espesor óptico de aerosoles a diferentes longitudes de onda. Los datos obtenidos a partir de los fotómetros solares son de gran interés en Meteorología (Schmid *et al.* 1995); también tienen importancia en la corrección de datos o imágenes satelitales.

Las correcciones basadas en mediciones terrestres son esenciales para el análisis cuantitativo de imágenes satelitales para la extracción de información de la biosfera, lo cual es especialmente importante cuando se requieren valores absolutos de la radiación superficial o cuando existe superposición de pequeñas diferencias en la superficie con fuertes absorciones debidas a los componentes atmosféricos.

El efecto de los aerosoles en la atmósfera se puede cuantificar utilizando códigos de transferencia radiativos (por ejemplo, *Lowtran 7* y *6S*) en los cuales, como variables de entrada, se requieren parámetros de aerosoles. Esto se puede simular a partir de un modelo generado de datos terrestres simultáneos, donde se incluyen las mediciones de los fotómetros solares.

Los fotómetros solares se desarrollaron durante la primera parte del siglo XX. El fotómetro solar portátil de Voltz (1959) incluye dos bandas espectrales estrechas específicas para medir la turbidez atmosférica y se puede considerar el precursor de los fotómetros solares modernos. Estos instrumentos fueron diseñados, sobre todo, para medir la constante solar usando el método espectral de extinción desarrollado por Langley (Shaw 1983; Schmid y Wehrli 1995). Este método se basa en medidas del flujo solar en longitudes de onda (en banda angosta), variando los ángulos de elevación respecto al Sol durante la medición y obteniendo como resultado la transmisión de la atmósfera (Deirmendjian 1980).

Los instrumentos modernos han variado poco comparándolos con los primeros diseños, pero han incorporado avances tecnológicos en óptica y en electrónica, siendo generalmente mucho más sensibles y estables. El diseño básico del fotómetro solar consta de un sistema colimador que establece una divergencia de 1° a 3°, una serie de filtros interferenciales, uno o más detectores de estado sólido (generalmente fotodiodos de silicio),

un sistema de amplificación y, finalmente, otro de adquisición. También se han implementado mejoras en el sistema filtro-detector. El primero está basado en una rueda de filtros que, al rotar, pasa alternadamente delante de un único detector, dando por resultado una medida secuencial de cada banda. El segundo consiste en un sistema en que cada filtro está fijo delante de un detector para cada banda y todas las bandas se miden simultáneamente.

La mayoría de estos instrumentos incorporan un microprocesador para el control de la secuencia de la medición; usando dispositivos tales como buscadores y posicionadores solares en una montura cenital provista de motores paso a paso es posible alcanzar una precisión de posicionamiento del orden de  $0,1^\circ$ . También se incluye en el sistema la capacidad de almacenamiento de datos y/o transmisión de los mismos.

Las características del filtro son críticas puesto que éstas deben definir una banda de paso angosta (es decir, no permitir la transmisión de la luz fuera de los límites de las longitudes de onda de la banda). Los filtros se deben sellar bien en sus montajes para prevenir su exposición a los agentes contaminantes y su deterioro resultante. En la actualidad se suelen utilizar filtros interferenciales dieléctricos de película delgada.

La estabilidad del sistema es fundamental para la exactitud de la medición, utilizándose por tal motivo como detectores fotodiodo de silicio. La necesidad de que el sistema sea portable hace que la potencia deba ser suministrada a veces por baterías; en estos casos se suelen usar paneles solares para recargar las mismas. Los sensores de humedad son esenciales para que los instrumentos puedan funcionar en modo automático, ya que permiten interrumpir inmediatamente el ciclo de medición en presencia de lluvias.

El programa *AERONET* (**AErosol ROBOTIC NETwork**) administrado por la *NASA* (Holben *et al.* 1998) está formada por, aproximadamente, 500 fotómetros solares, instalados en estaciones distribuidas en todo el mundo y tiene como objetivo determinar características ópticas de los aerosoles y validar datos satelitales. Esta red impone la normalización de los instrumentos, su calibración, incluida la del proceso de medición, lo cual permite que los datos de estaciones diferentes pertenecientes a esta red se puedan comparar.

En la Fig. 1 se presenta un mapa con la ubicación de las estaciones. Se disponen de tres niveles de datos *on line* en la página *WEB* de la red; Nivel 1.0 (datos crudos sin calibración), Nivel 1.5 (datos donde se han extraído las nubes automáticamente) y Nivel 2.0 (datos sin nubes, calibrados e inspeccionados manualmente; Holben *et al.* 1998).

La cabeza del sensor de los fotómetros solares de la red *CIMEL Electronique 318* tiene dos colimadores de 25 cm unida a una base robusta de 40 cm; mediante dos motores y un programa de control se mueve sistemáticamente la cabeza del sensor siguiendo el sol según una rutina preprogramada. El equipo

regulador, las baterías y el transmisor *Vitel* se despliegan generalmente en una caja de plástico a prueba de agua de 30 cm x 62 cm x 46 cm. El peso total del fotómetro solar es aproximadamente 15 kg, más 22 kg adicionales debidos a la caja de control, la batería y el transmisor. El módulo de transmisor es un *Vitel VX1004* comercial modificado para el uso con el *CIMEL 318*. La antena es cónica y tiene aproximadamente 40 cm de diámetro y 40 cm de largo. La batería es un panel solar de 10 W.

En la Fig. 2 se puede observar el fotómetro solar, la antena trasmisora, la caja de plástico hermética con el instrumental adicional y los paneles solares sobre ella. Los datos emitidos por cada fotómetro se envían cada hora al *Wallops Receiving Center* vía satélite (*GOES, METEOSAT*) usando un transmisor *VITEL*.

Los instrumentos de referencia que forman parte de la red *AERONET* son recalibrados en *MLO (Mauna Loa Observatory, Hawaii)* cada 2 ó 3 meses, usando la técnica de Langley. La constante de calibración, voltaje perteneciente a masa de aire cero (voltaje al tope de la atmósfera debida a flujo solar directo; Shaw 1983) es calculada con una exactitud entre 0,2 a 0,5 %. La incerteza del espesor óptico de aerosoles, debido a la incerteza de cero, está entre 0,002 a 0,005. Los instrumentos de las estaciones se intercalibran con los instrumentos de referencia; por tanto, la incerteza en el espesor óptico de aerosoles está entre 0,01 a 0,02, dependiendo de la longitud de onda. Se requiere una calibración precisa del instrumento para poder extraer parámetros atmosféricos absolutos de medidas del fotómetro solar con una incertidumbre aceptable. El método de Langley es el más usado comúnmente (Shaw 1983; Schmid y Wehrli 1995).

El radiómetro hace dos medidas básicas, sol directo y difusa, ambas dentro de varias secuencias programadas. Las medidas directas del sol se hacen en 8 bandas espectrales que requieren aproximadamente 10 segundos. Los 8 filtros interferenciales en las longitudes de onda de 340, 380, 440, 500, 670, 870, 940 y 1020 nm se sitúan en una rueda que rota mediante un motor paso a paso. El canal de 940 nm se utiliza para la determinación de agua precipitable. Se toma una secuencia preprogramada de medidas realizadas con estos instrumentos, que comienzan con una masa de aire (de 7) por la mañana y que terminan con una masa de aire (de 7) por la tarde. El espesor óptico se calcula a partir de la extinción espectral de la radiación directa de la columna en cada longitud de onda basada en la Ley de Beer-Bouguer. La atenuación debida a la dispersión de Rayleigh, la absorción por el ozono y los agentes contaminadores gaseosos se estiman y se quitan para calcular el espesor óptico de los aerosoles (*AOT*; Dubovik *et al.* 2000a).

Cada 30 segundos se toma una secuencia de tres medidas para crear un trío de datos por longitud de onda. La variación en el tiempo de las nubes es generalmente mayor que la producida por los aerosoles; por tanto, las nubes causan una variación observable en los tríos, lo que

permite distinguir las nubes para luego poder sacarlas de las mediciones. Además de las medidas solares directas que se hacen con un campo visual de  $1,2^\circ$ , estos instrumentos miden la radiación difusa en cuatro bandas espectrales (440, 670, 870 y 1020 nm) a lo largo del plano principal solar (es decir, con ángulo acimut constante) hasta 9 veces al día y almucantar (es decir, al ángulo de elevación constante) hasta 6 por día. Estos datos se invierten con los algoritmos de Nakajima *et al.* (1983), Nakajima *et al.* (1996) y Dubovik *et al.* (2000 b) para calcular la distribución en talla de los aerosoles.

La variación del espesor óptico de los aerosoles con longitud de onda o el espesor óptico espectral de los aerosoles proporciona la base para extraer la distribución de tamaños en columna del aerosol atmosférico.

La vinculación entre la dependencia de la longitud de onda del espesor óptico espectral de aerosoles y el tamaño de los aerosoles fue sugerido por primera vez por Ångström (1929). Desde entonces una variedad de métodos numéricos de inversión se han desarrollado para derivar la distribución de tamaño de los aerosoles a partir de medidas del espesor óptico espectral (Yamamoto *et al.* 1969; King *et al.* 1978; Tanaka *et al.* 1986). Algunos algoritmos de inversión estiman la distribución de tamaño de las partículas a partir de un ajuste matemático de los datos, por ejemplo, distribuciones Gaussianas; otros modelos utilizan un procedimiento iterativo.

Estas inversiones numéricas producen valores de la distribución de tamaños en columna,  $dN/d(\ln r)$ . Para convertir, a partir de la distribución de tamaños en columna, el número de partículas por unidad de volumen,  $dN/d(\ln r)$ , se debe dividir por la altura de la columna.

Se supone que los aerosoles están distribuidos uniformemente a través de la columna, aunque en realidad bajo condiciones normales en la atmósfera los aerosoles se confinan más a la capa límite, o lo más bajo posible de los 2 km de la atmósfera. Los valores de  $dN/d(\ln r)$  se pueden expresar como distribuciones en volumen ( $dV/d(\ln r)$ ), multiplicándose por  $4/3\pi r^3$ , siendo  $r$  es el radio medio de la distribución de tamaños.

Los fotómetros solares en Argentina de la red *AERONET* cubren la región centro-Norte (Córdoba), la Pampa Húmeda (Buenos Aires) y la Patagonia (Puerto Madryn, Trelew y Río Gallegos).

Las estaciones argentinas son:

CEILAP-BA (Centro de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones), CEILAP (CITEFA-CONICET) instalada en Villa Martelli (Provincia de Buenos Aires).

Córdoba-CETT (Centro Espacial Teófilo Tabernerá-CONAE) instalada en Falda del Carmen (Provincia de Córdoba).

Puerto Madryn en CENPAT (CEntro Nacional PATagónico) instalada en Puerto Madryn (Provincia de Chubut, actualmente desactivada).

Trelew instalada en el Departamento de Física de la Universidad de Trelew (Provincia de Chubut).

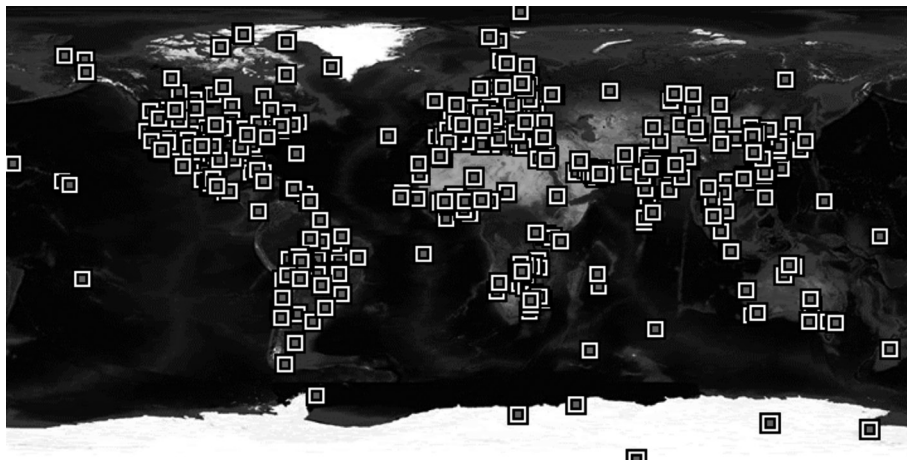
CEILAP-RG instalada en la Base Área Militar en Río Gallegos (Provincia de Santa Cruz).

MARAMBIO instalada en la Base Vicecomodoro Marambio (Antártida Argentina, estación temporal durante los meses de verano).

Otro dato importante para el estudio de estos eventos de gran escala es el aportado por las mediciones del satélite TOMS <[http://toms.gsfc.nasa.gov/index\\_v8.html](http://toms.gsfc.nasa.gov/index_v8.html)>. Por medio de éstas es posible determinar el “Aerosol Index” (AI; Torres *et al.* 1998; Torres *et al.* 2002). El AI es una medida de cuánto difiere la radiación UV de una atmósfera que contiene aerosoles (difusión de Mie, difusión de Rayleigh y absorción) con una atmósfera puramente molecular (difusión de Rayleigh). Cuantitativamente el AI se define por la siguiente ecuación,

$$AI = 100 \log \left( \frac{I_{360}^{\text{Medido}}}{I_{360}^{\text{CalRay}}} \right)$$

Donde  $I_{360}^{\text{Medido}}$  es la irradiancia medida a 360 nm y  $I_{360}^{\text{CalRay}}$  es la irradiancia calculada para moléculas; es decir, considerando una atmósfera de Rayleigh. El AI es positivo para aerosoles absorbentes y negativo para los no absorbentes (es decir, difusión pura).



**Figura 1.** Mapa con la ubicación de las estaciones que pertenecen a la red AERONET. Imagen procedente de <<http://aeronet.gsfc.nasa.gov>>.



**Figura 2.** Foto del fotómetro solar instalado en el CEILAP-BA (Buenos Aires). Se pueden ver los paneles solares y la caja estanca que contiene el transmisor a la izquierda de la fotografía y la antena cónica a la derecha.

## RESULTADOS

Entre el 22 y el 27 de Agosto de 2002 se detectó un incendio en la región de Molinari, en el Parque Nacional “La Quebrada del Condorito”, en la Provincia de Córdoba (R. Argentina), a una distancia aproximada de 30 km de la estación *AERONET* de la ciudad de Córdoba; este evento fue registrado por imágenes satelitales y por los fotómetros solares de las estaciones de CEILAP-BA (Buenos Aires) y Córdoba-CETT (Córdoba).

En la Fig. 3 se puede observar una imagen satelital *LANDSAT 7* (<[www.conae.gov.ar](http://www.conae.gov.ar)>) donde se muestra que la superficie afectada alcanza unas 4650 ha. Sumando a este evento local el satélite *TERRA* con el instrumento *MODIS* (*Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer*; <<http://modis-atmos.gsfc.nasa.gov>>) ha registrado (Fig. 4) una pluma de humo que avanza desde la región del Amazonas de Brasil y que se extiende en todo el Norte de Argentina.

En la Fig. 5 se puede ver el cálculo del espesor óptico de aerosoles medido por el instrumento *MODIS* para el día 27 de Agosto; se puede observar un

aumento muy significativo del espesor óptico en toda región Norte y centro de la República Argentina, así como también la dirección que sigue la pluma de aerosoles.

En la Fig. 6 es posible ver el AI de los días bajo estudio. Se puede observar elevados valores de AI correspondiendo a aerosoles absorbentes como, por ejemplo, las partículas de humo. La variabilidad espacio-temporal del espesor óptico de aerosoles es un buen indicador de la producción y transporte de la quema de biomasa (Pilinis *et al.* 1995; Otero *et al.* 2003).

En la Fig. 7 se presenta el significativo aumento de la evolución temporal de espesor óptico de aerosoles para las estaciones de Buenos Aires y Córdoba. Se observa que el crecimiento del espesor óptico se detiene abruptamente para el día 28 de Agosto debido a las precipitaciones que tuvieron lugar en la región.

En la Fig. 8 se grafica el coeficiente de Ångström en función del espesor óptico de aerosoles en 440 nm. Teniendo en cuenta la tabla de clasificación de aerosoles de Otero *et al.* (2006) se puede ver claramente que los aerosoles presentes pertenecen al tipo “Quema de Biomasa”.

En la Fig. 9 se muestra como el agua precipitable versus el espesor óptico de aerosoles para 440 nm presentan una dependencia de proporcionalidad directa. Cuando el espesor óptico de aerosoles comienza a aumentar también lo hace el contenido de agua precipitable indicando la presencia de higróscopia de aerosoles.

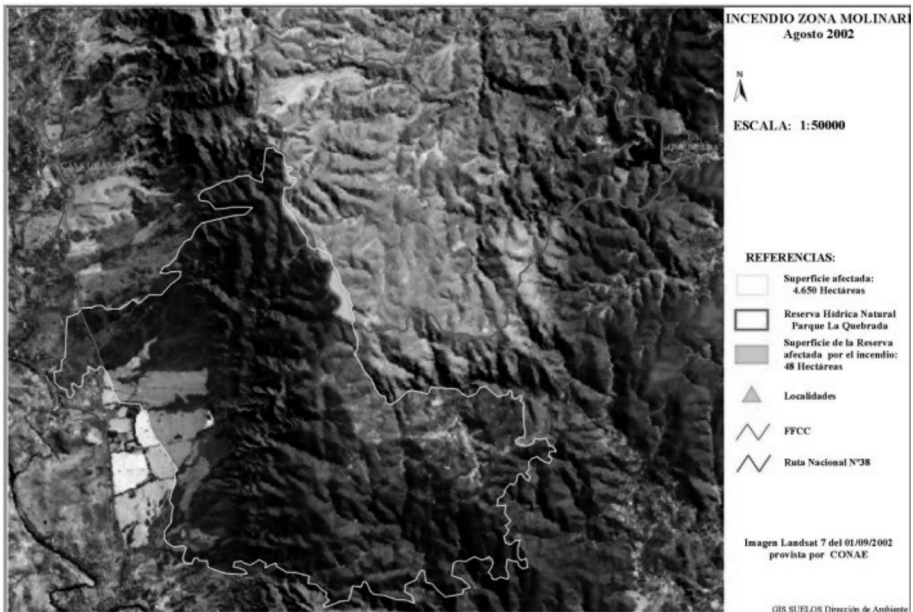
En la Fig. 10 se puede observar como la distribución de tamaño de los aerosoles para la estación de Córdoba tuvo un predominio del segundo modo, típico de la región, el día 21 de Agosto. Para los días 23 a 25 de Agosto la distribución aumentó su concentración. Finalmente para los días 26 y 27 de Agosto se presenta un primer modo totalmente dominante, típico de partículas de humo. Es de notar no sólo la disminución del radio medio de los aerosoles presentes (menores a 1  $\mu\text{m}$ ), sino también el aumento en la concentración; el día 27 aumentó 25 veces con respecto al día 21. El 28 de Agosto cayeron en la zona 6 mm de lluvia (de acuerdo con la base de datos de *Global Precipitation Climatology Project (GPCP)*, provocando la limpieza de la atmósfera. Por tal motivo el día siguiente se pudo apreciar nuevamente la distribución típica de la región.

El “*single scattering albedo*” (SSA) también puso en evidencia la presencia de partículas de humo. En la Fig. 11 se puede observar que el SSA, en función de la longitud de onda, tiene una dependencia de proporcionalidad inversa, clásico de las partículas de humo por quema de biomasa. Desafortunadamente no hay disponibles datos para los demás días. Valores de SSA próximos a 0,9 son característicos de aerosoles absorbentes, como lo son los aerosoles del tipo “Quema de biomasa” por la alta concentración de C que se produce en la combustión (Schafer *et al.* 2002).

No hay disponibles datos de la distribución de tamaños de los aerosoles para Buenos Aires.

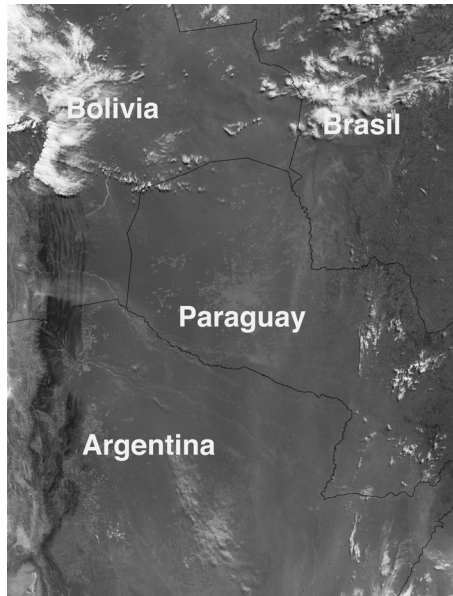
Para poder determinar si la presencia de aerosoles detectados en las estaciones de Buenos Aires y de Córdoba (Argentina) provino de la quema de biomasa detectada por las imágenes satelitales en el Norte de Argentina, Brasil, Paraguay y Bolivia se presentan en la Fig. 12 las retrotrayectoras de masas de aire calculadas con el modelo *HYSPLIT* (*HY*brid *S*ingle-*P*article *L*agrangian *I*ntegrated *T*rajectory; <<http://www.ready.noaa.gov/ready.html>>) en diferentes alturas para el día 27 de Agosto de 2002 y para ambas estaciones. Se puede observar que las masas de aire medidas durante el 27 de Agosto provienen de la zona de la quema; por tanto, queda netamente determinado el origen de la contaminación por aerosoles.

Además, el presente estudio corrobora la clasificación de aerosoles descrita precedentemente por Otero *et al.* (2006).

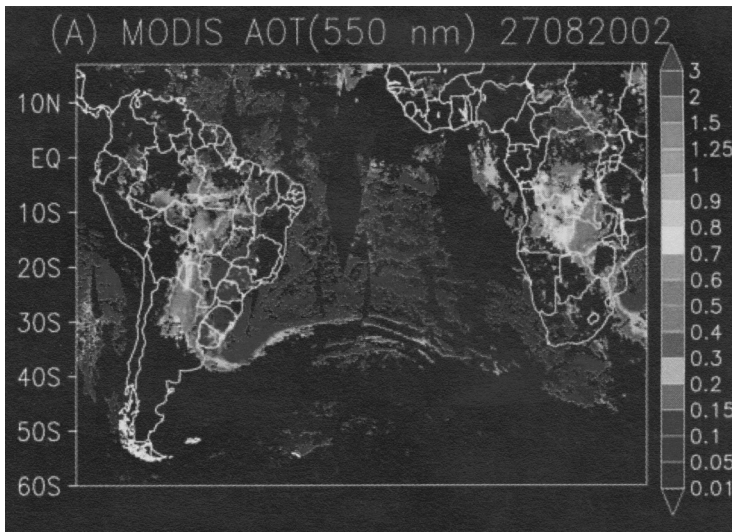


**Figura 3.** Imagen satelital *LANDSAT 7* de la provincia de Córdoba (R. Argentina) donde se puede observar la zona afectada por el incendio (zona oscura central) Imagen tomada en <[www.conae.gov.ar](http://www.conae.gov.ar)>.





**Figura 4.** Imagen satelital *TERRA* del 18 de Agosto de 2002 a las 14 h 10' UTC. Imagen tomada en: [www.conae.gov.ar](http://www.conae.gov.ar).



**Figura 5.** Espesor óptico de aerosoles en 550 nm calculado con las mediciones del instrumento *MODIS* del satélite *TERRA*. Imagen tomada en: <http://modis-atmos.gsfc.nasa.gov>.

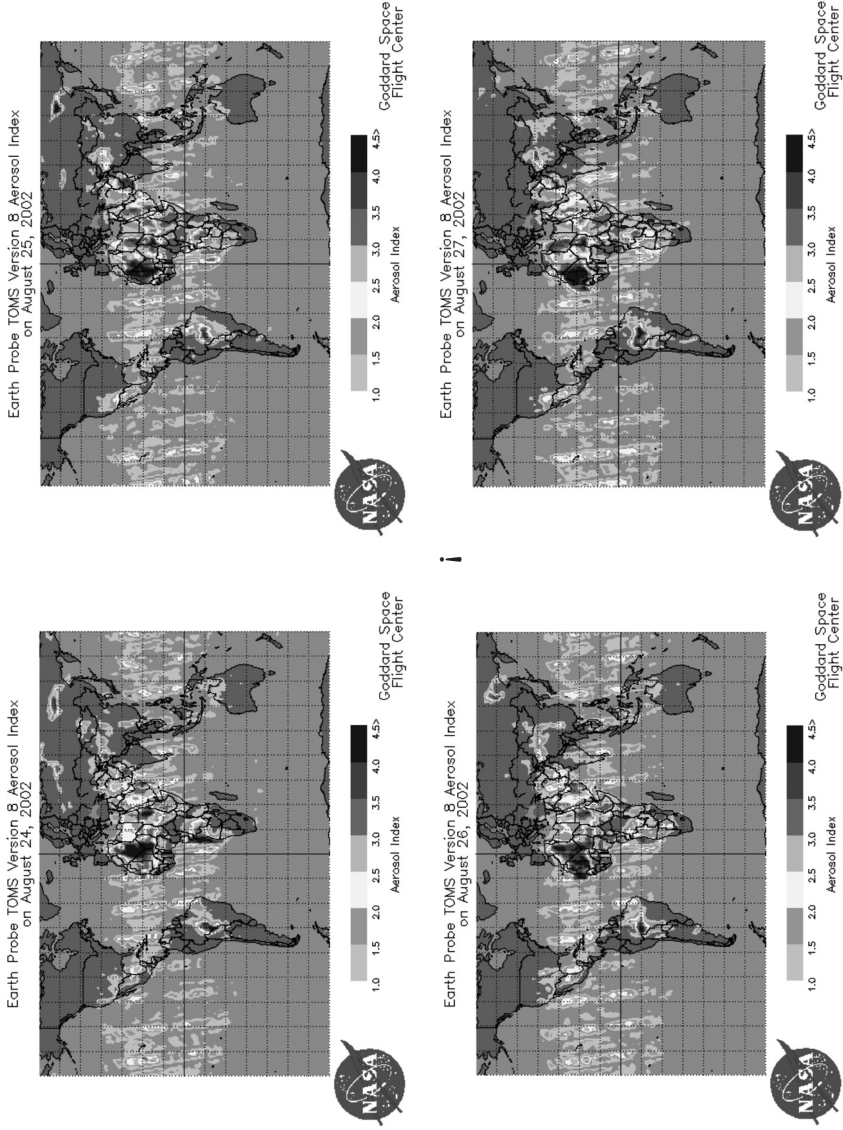
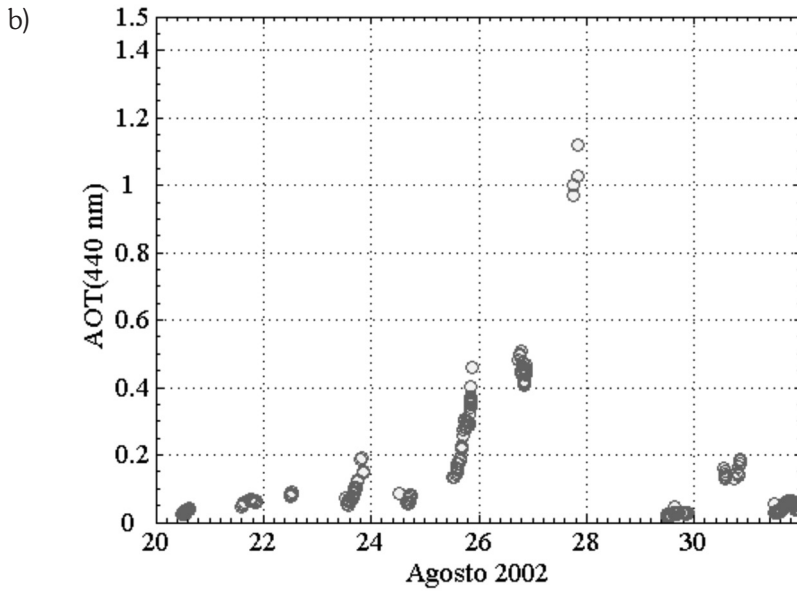
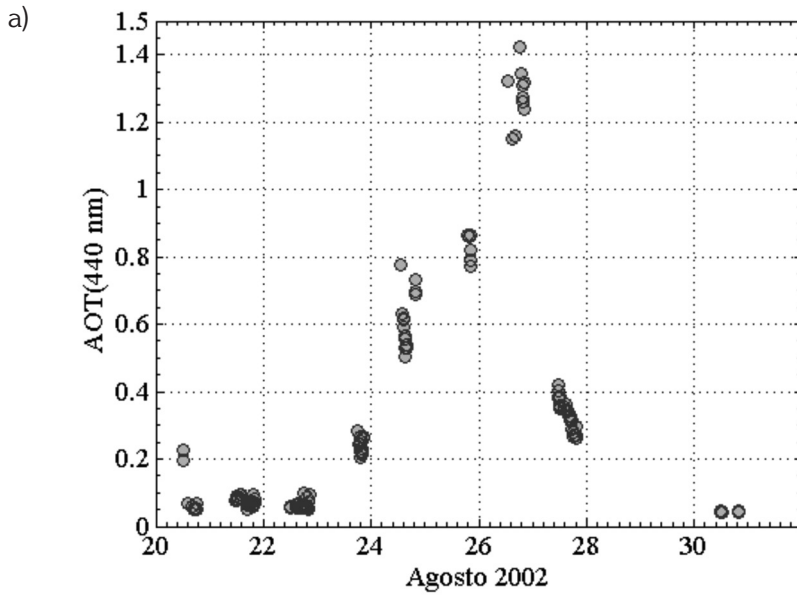
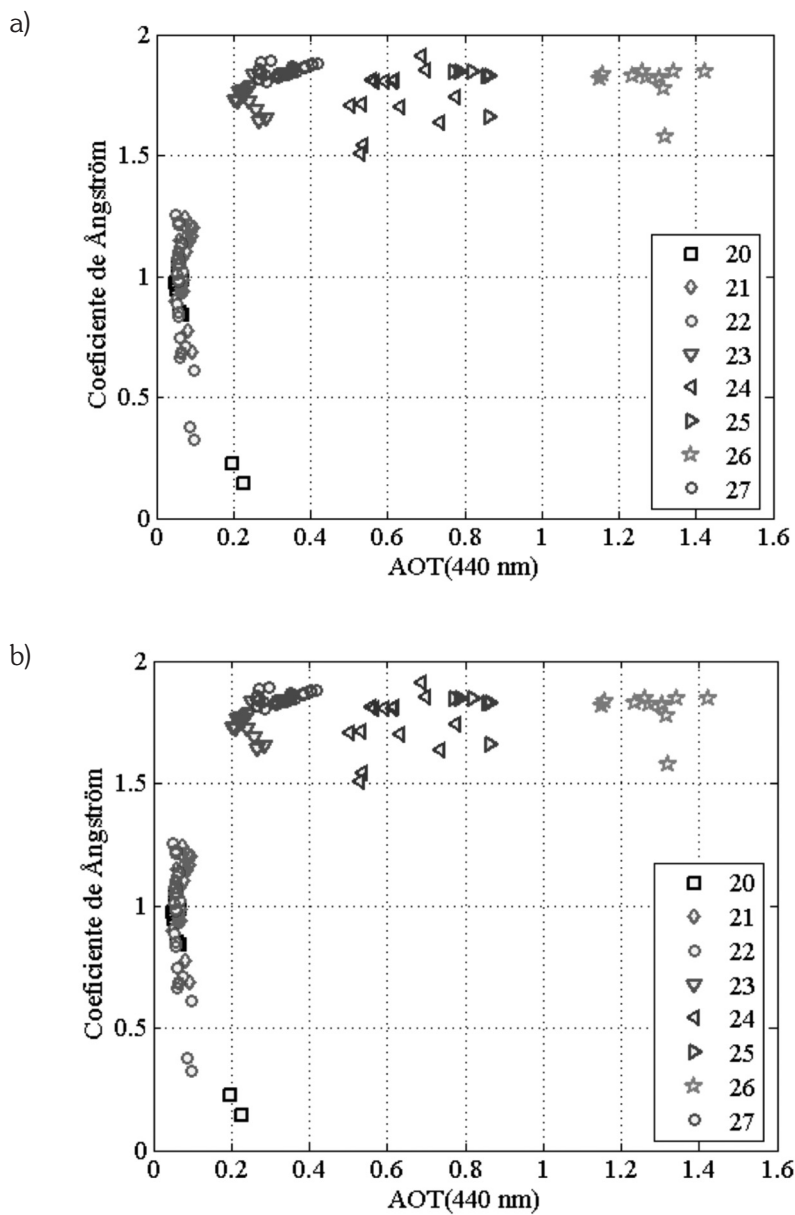


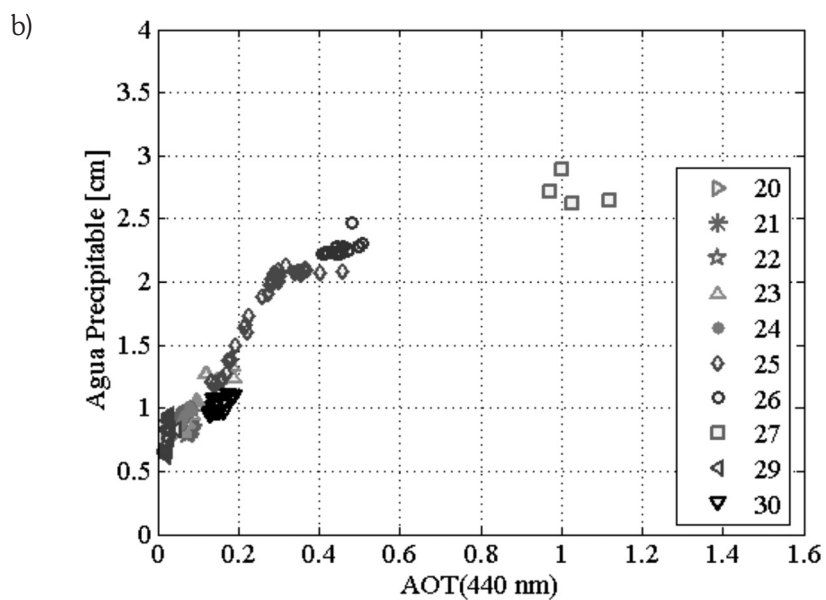
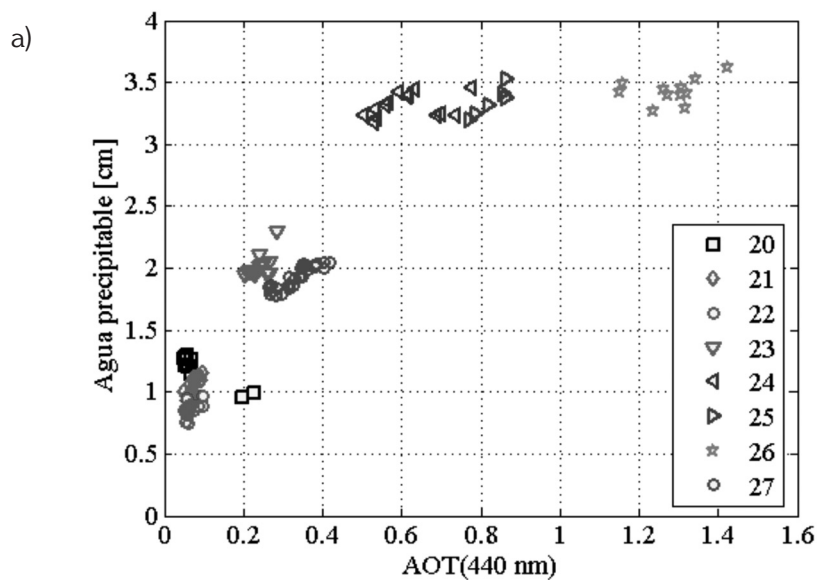
Figura 6. Imágenes TOMS del "Aerosol index".



**Figura 7.** Evolución temporal del espesor óptico de aerosoles en 440 nm: a) Estación de Buenos Aires; y b) Estación de Córdoba (R. Argentina).



**Figura 8.** Coeficiente de Ångström versus el espesor óptico de aerosoles en 440 nm: a) Estación de Buenos Aires; y b) Estación de Córdoba (R. Argentina).



**Figura 9.** Agua precipitable *versus* el espesor óptico de aerosoles en 440 nm: a) Estación de Buenos Aires; y b) Estación de Córdoba (R. Argentina).

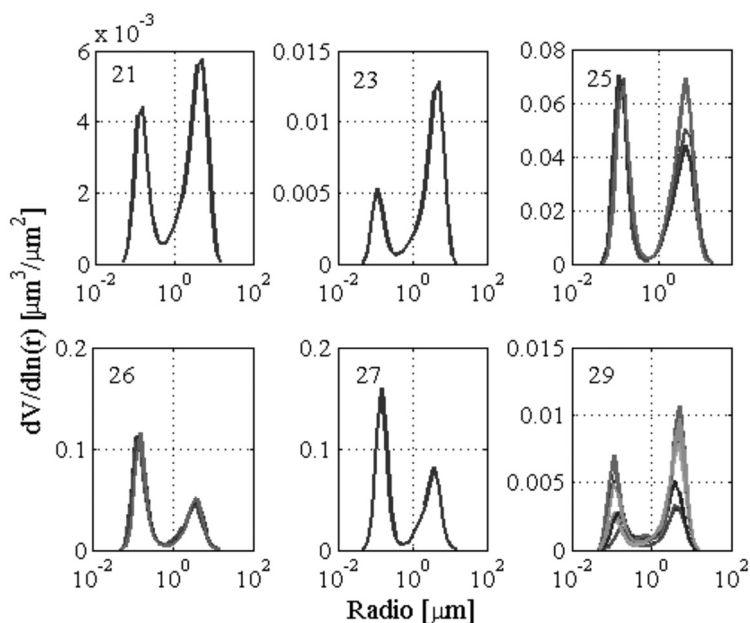


Figura 10. Distribución del tamaño de los aerosoles (estación de Córdoba, R. Argentina).

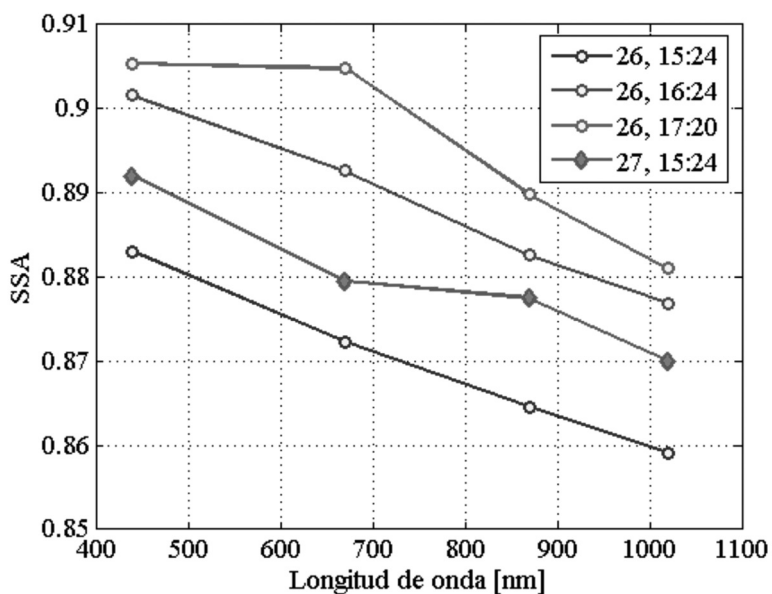


Figura 11. "Single Scattering Albedo" (SSA) en función de la longitud de onda (estación de Córdoba, R. Argentina).



## CONCLUSIONES

i) Se puso en evidencia la existencia de dos eventos combinados de aerosoles del tipo de quema de biomasa: Uno local y otro de transporte.

ii) Las características de los aerosoles presentes son:

- Espesor óptico de aerosoles: Mayores a 0,2 para 440 nm.
- Distribución en tamaño de los aerosoles: Predomina el primer modo (aerosoles con radio medio menor a 1  $\mu\text{m}$ ).
- Importante higroscopía de los aerosoles: Aumento del espesor óptico por la presencia de vapor de agua.
- SSA: Con dependencia negativa de la longitud de onda por la alta concentración de carbono producido en la combustión de biomasa.

iii) Con todos estos datos y análisis se puede concluir que los aerosoles medidos en las estaciones de AERONET de Buenos Aires (CEILAP-BA) y Córdoba (Córdoba-CETT), transportados por los vientos desde el Norte de Argentina, Paraguay, Brasil y Bolivia, presentan características típicas de ser producidos por quema de biomasa.

*Agradecimientos:* Los autores agradecen de forma especial al Dr. B. Holben (responsable de la red AERONET) y colaboradores la ayuda prestada y también los diferentes apoyos recibidos que hicieron posible este trabajo a las siguientes instituciones: JICA, ANCYPT, CONICET y CONAE.

## REFERENCIAS

- Ångström A. 1929. On the atmospheric transmission of sun radiation and on dust in the air. *Geografis Annal.*, 2: 156-166.
- D'Almeida G.A., P. Koepke y E.P. Shettle. 1991. *Atmospheric aerosols: Global climatology and radiative characteristics*. A. Deepak Publ., Hampton (Virginia, USA).
- Deirmendjian D. 1980. A survey of light-scattering techniques used in remote monitoring of atmospheric aerosols. *Rev. Geophysics & Space Physics*, 18: 341-360.
- Douglas W., S.D. Dockery y P. Stone. 2007. Cardiovascular Risks from Fine Particulate Air Pollution. *New Engl. J. Med.*, 356: 511-513.
- Doyle C., J.M.J. Upfal y N.E. Little. 1991. *Disaster management of massive toxic exposure*. En: LM Haddad y JF Winchester (ed.), *Clinical management of poisoning and drug overdose*. W. B. Saunders Co., Philadelphia (USA). Pp.: 483-500.
- Dubovik O. y M. King. 2000a. A flexible inversion algorithm for retrieval of aerosol optical properties from Sun and sky radiance measurements. *J. Geophys. Res.*, 105: 20673-20696.
- Dubovik O., A. Smirnov, B.N. Holben, M.D. King, Y.J. Kaufman, T.F. Eck y I. Slutsker. 2000b. Accuracy assessments of aerosol optical properties retrieved from AERONET sun and sky-radiance measurements, *J. Geophys. Res.*, 105: 9791-9806.



- Etzel R. 1991. *Environmental impact: Kuwait oil fires. Report of the EPA/CDC assessment team. Centers for Disease Control, Atlanta (USA).*
- Holben B., T.F. Eck, I. Iltis, D. Tanre, J.P. Buis, A. Setzer, E. Vermote, J.A. Reagan, Y. Kaufman, T. Nakajima, F. Lavenue, I. Jankowiak y A. Smirnov. 1998. AERONET, A federated instrument network and data archive for aerosol characterization. *Rem. Sens. Environ.*, 66: 1-16.
- King M.D., D.M. Byrne, B.M. Herman y J.A. Reagan. 1978. Aerosol size distributions obtained by inversion of spectral optical depth measurements. *J. Atmospheric Sci.*, 35: 2153-2167.
- Miller K.A, D.S. Siscovick y L. Sheppard. 2007. Long-term exposure to air pollution and incidence of cardiovascular events in women. *N. Engl. J. Med.* 356: 447-458.
- Nakajima T., M. Tanaka y T. Yamauchi. 1983. Retrieval of the optical properties of aerosols from aureole and extinction data. *Appl. Opt.*, 22: 2952-2959.
- Nakajima T, G. Tonna, R. Rao, P. Boi, Y.J. Kaufman y B.N. Holben. 1996, Use of sky brightness measurements from ground for remote sensing of particulate polydispersions, *Appl. Opt.*, 35: 2672-2686.
- Otero L., P. Ristori, B. Holben y E. Quel. 2006. Espesor óptico de aerosoles durante el año 2002 para diez estaciones pertenecientes a la red AERONET-NASA. (Aerosol Optical Thickness at ten AERONET-NASA stations during 2002). *Opt. Pura Apl.*, 39:355-364, Publica: *Sociedad Española de Óptica (S.E.D.O.)*, I.S.S.N.: 0030-3917.
- Otero L., P. Ristori, J. Fochesatto, E. Quel y B. Holben. 2003. Detección de procesos de intrusión de masas de aire utilizando un análisis estadístico de series temporales de fotómetros solares. *Anales A.F.A.*, 14: 289-293. Asociación de Física Argentina, Editor Gratton, Buenos Aires. I.S.B.N./I.S.S.N.: 0327-358X.
- Pilinis C., S.N. Pandis y J.H. Seinfeld. 1995. Sensitivity of direct climate forcing by atmospheric aerosols to aerosol size and composition. *J. Geophys. Res.*, 100: 18739-18754.
- Schafer J.S., T.F. Eck, B.N. Holben, P. Artaxo, M.A. Yamasoe y A.S. Procopio. 2002. Observed reductions of total solar irradiance by biomass - burning aerosols in the Brazilian Amazon and Zambian Savanna. *Geophys. Res. Lett.*, 29: 1823-1830.
- Schmid B. y C. Wehrli. 1995. Comparison of Sun photometer calibration by use of the Langley technique and the standard lamp. *Appl. Optics*, 34: 4501-4512.
- Shaw G. E. 1983. Sun Photometry. *Bull. Amer. Meteorol. Soc.*, 64: 4-10.
- Tanaka M., T. Nakajima y M. Shiobara. 1986. Calibration of a sunphotometer by simultaneous measurements of direct-solar and circumsolar radiation. *Appl. Opt.*, 25: 1170-1176.
- Torres O., P.K. Bhartia, J.R. Herman y Z. Ahmad. 1998. Derivation of aerosol properties from satellite measurements of backscattered ultraviolet radiation: Theoretical Basis. *J. Geophys. Res.*, 103: 17099-17110.
- Torres O., P.K. Bhartia, J.R. Herman, A. Sinyuk y B. Holben. 2002. A long term record of aerosol optical thickness from TOMS observations and comparison to AERONET measurements. *J. Atm. Sci.*, 59: 398-413.
- Yamamoto G. y M. Tanaka. 1969. Determination of aerosol size distribution from spectral attenuation measurements. *Appl. Opt.*, 8: 447-453.



# BIOACUMULACIÓN DE METALES PESADOS EN LA POBLACIÓN ESCOLAR DE MIXQUIHUALA (VALLE DEL MEXQUITAL, MÉJICO)

Francisco Prieto García<sup>1</sup>, Fabiola E. Aranzabal Paredes<sup>1</sup>,  
Armida Zúñiga Estrada<sup>1</sup>, Fela Viso Gurovich<sup>2</sup>  
y Alberto J. Gordillo Martínez<sup>1</sup>

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. <sup>1</sup>Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Centro de Investigaciones Químicas. <sup>2</sup>Instituto de Ciencias de la Salud, Área Académica de Farmacia y Nutrición. Ctra. Pachuca-Tulancingo, km. 4.5, Ciudad Universitaria. Pachuca 42076 (Hidalgo, Méjico). <prietog@uaeh.reduaeh.mx> y <gordillo@uaeh.edu.mx>.

**Resumen:** El objetivo principal del este trabajo fue determinar niveles de bioacumulación de metales pesados y presencia de Al en tejidos y fluidos corporales de escolares en la zona de Mixquiahuala en el Valle del Mezquital (Méjico). Para ello se realizó una caracterización sociodemográfica de la población expuesta y una evaluación de concentraciones de Cd, Cr, Pb y Al en cabellos, uñas, orina y saliva mediante un estudio de corte transversal. Participaron un total de 656 escolares entre 6 y 10 años (15.7% de la población total) divididos en dos zonas escolares (zona 70 y zona 97). Se consideraron como criterios de exclusión malformaciones congénitas, padecimientos y tratamientos inmunosupresores y menos de 5 años de residencia en la localidad. Se obtuvieron datos de distribución, pirámide poblacional, tasa de crecimiento, natalidad, morbilidad, mortalidad, entre otros. Los resultados de los análisis de metales arrojaron presencia de Cr y Cd en prácticamente todos los fluidos y tejidos, más elevados en los niños de la zona escolar 97 que en la zona 70, ello asociado a la mayor proximidad a las márgenes del río Tula, fuente de contaminación principal. La presencia de Pb y Al solo fue detectada en cabellos y uñas, más elevados en zona 70 que en zona 97. Este estudio sienta las bases para establecer criterios de vigilancia epidemiológica y ambiental para esta zona de Méjico.

*Palabras clave:* Contaminación humana, Fluidos corporales, Metales tóxicos, Escolares, Aguas residuales.

## ***Heavy metal bioaccumulation in the scholar students of the village of Mixquihuala, Mexquital Valley, Mexico***

**Abstract:** To determine levels of weave heavy metal bioaccumulation and corporal fluids of students in the zone of Mixquiahuala in the Valley of the Mezquital, Mexico, has been the central objective of this work. A sociodemographic characterization of the exhibited population and an evaluation of concentrations of Cd, Cr, Pb and Al in hair, nails, urine and saliva were realized using a cross-section study. A total of 656 students

*between 6-10 years old (15.7 % of the total population) divided in two school zones (70 zone and zone 97) participated in the screening. Congenital malformations, immunosuppressive sufferings and treatments, and less than five years of residence in the zone studied were taken as criteria of exclusion. Data of spatial distribution, population pyramid, and rate of growth, natality, morbidity, and mortality were obtained, among others. Results of the metal analyses indicated presence of Cr and Cd, in practically all the fluids and tissues, higher in the children of the school zone 97 than in zone 70, associated this to the closer proximity to the banks of the Tula river, main source of contamination. Higher contents of Pb and Al were detected in hairs and nails from zone 70 than in zone 97. This study can be considered basic to establish environmental and epidemiological criteria for later and deeper monitoring of this Mexican area.*

*Key words:* Corporals fluids, heavy metals, scholars, waste water, human contamination.

## INTRODUCCION

La Presa de Endhó es considerada receptor y reservorio de las aguas residuales del Valle de México. El uso de estas aguas residuales para riego agrícola es el medio de contaminación por metales pesados, favoreciendo la absorción de éstos por los productos agrícolas (Maples 1990; Lucho *et al.* 2005). La exposición e intoxicación por metales constituye un problema de salud pública, principalmente en la población de mayor riesgo (como son los niños menores de 10 años, dada la extrema susceptibilidad funcional y estructural durante ese ciclo vital). La carga corporal de Pb, por ejemplo, se asocia con un amplio espectro de efectos adversos en la salud infantil; se ha evidenciado que los niños menores de 10 años captan más Pb a través de los aparatos respiratorio y digestivo y que retienen mayor proporción del Pb absorbido. Bressler *et al.* (2004) mencionaron que tanto el transportador del Fe a nivel intestinal como su receptor lo son también para el Pb y que las dietas deficientes en Fe ocasionan un aumento en la absorción de este metal; si los requerimientos de Fe en el sujeto son deficientes se favorece el transporte del Pb; concluyeron que dietas ricas en Fe protegen del envenenamiento con Pb.

La Organización Mundial de la Salud (O.M.S.) advirtió que más de 120 millones de personas están expuestas a la intoxicación por metales tóxicos; de éstas, un 13 % de los casos presentarán retraso leve en la infancia. En Méjico algunos investigadores (Meneses 2003) señalaron como grupos de riesgo los que utilizan utensilios de cocina de barro vidriado, los expuestos a contaminación atmosférica provocada por el uso de combustibles con aditivos de Pb, trabajadores en fábricas de baterías y pigmentos, y consumidores de alimentos enlatados, entre otros.

El mayor reciclaje de desechos de aguas en Méjico se realiza en los distritos de riego del Valle del Mezquital (DR03 y DR100, esto es, en Tula y Alfajayucán

respectivamente), pertenecientes al Estado de Hidalgo (Cortés y Romero 1993; Lucho *et al.* 2005). Vázquez y Alarcón (2001) indicaron que en el Valle del Mezquital se producen cultivos y forrajes (maíz, trigo, frijol y alfalfa, como principales); que las concentraciones de metales encontradas en el agua de riego son más elevadas que los permitidos por la Norma Oficial Mexicana (N.O.M. 1996). De igual forma cuantificaron en alfalfa concentraciones de Pb, Ni y Cr, siendo éstas superiores a los considerados como normales para el tejido vegetal.

Es factible que haya un impacto en la salud de la población consumidora de productos agrícolas de la zona, siendo la población escolar donde los daños pueden hacerse más perceptibles y con mayores consecuencias en procesos de crecimiento, desarrollo y madurez sicomotriz. Se considera que existe intoxicación por Pb en niños (más vulnerables) dado que en dicho Valle se presentan niveles de Pb que alcanzan  $10 \text{ mg Pb L}^{-1}$  (Azcona *et al.* 2000). Por tanto, se considera que la población escolar de Mixquiahuala (Estado de Hidalgo, Méjico) está sometida a alto riesgo, ya que 5 escuelas de la zona escolar 70 se encuentran a escasos 100 m del canal de desagüe y 4 escuelas de la misma zona a unos 600 m del río Tula. Además la zona escolar 97 presenta 4 escuelas ubicadas a menos de 200 m del mismo río.

Por todo ello, el **objetivo** central de este estudio fue caracterizar, evaluar y determinar los niveles de bioacumulación de metales pesados en tejidos y fluidos corporales de escolares entre 6-10 años de la comunidad de Mixquiahuala que permitan, a corto plazo, realizar valoraciones preliminares de riesgo y determinar el daño a la salud.

## MATERIAL Y MÉTODOS

El municipio de Mixquiahuala se encuentra a 67 km de Pachuca (capital del Estado de Hidalgo; coordenadas  $20^{\circ} 13' 52''$  de latitud N y  $99^{\circ} 12' 47''$  de longitud O, Méjico) y a una altura de 2100 m s. n. m.; tiene una extensión territorial de 138,10 km<sup>2</sup>.

El Municipio presenta un clima semiseco templado. La temperatura anual promedio en el municipio es de 17 °C temperatura promedio mensual de 14 °C en los meses de Diciembre y Enero (meses más fríos del año) y 20 °C para el mes de Mayo (que registra las temperaturas más altas). La precipitación anual promedio es de 509 mm año<sup>-1</sup>, siendo los meses de Junio y Julio los de mayor precipitación y los de Febrero y Diciembre los de menor.

Por su hidrografía se encuentra posicionado en la región del Pánuco, cuenca del río Moctezuma. Es atravesado en su parte Norte por el río Tula y la Sur por el canal de aguas negras provenientes de la presa de Endhó. La distancia que separa el municipio de la presa de Endhó es de 20 km; por lo que se encuentra dentro de los parámetros establecidos por Corey y Galvao (1987) que consideran una población de riesgo aquella situada dentro de un radio de 1 a 25 km de la fuente.

Mixquiahuala es eminentemente agrícola, siendo la principal fuente de ingresos para los pobladores; posee el ejido comunal más grande de Méjico (78,53 km<sup>2</sup>).

El municipio de Mixquiahuala cuenta con 11 localidades y una población total de 35065 habitantes; más de la mitad de la población son mujeres (52,4 %). Las variaciones de la población por rangos de edades y en el período comprendido de 2000-2006 se exponen en la Tabla 1 (<[www.elocal.gob.mx/work/templates/enciclo/hidalgo](http://www.elocal.gob.mx/work/templates/enciclo/hidalgo)>; Febrero 2006). Cuenta con un total de población escolar, de 1° a 5° año (6-10 años de edad), de 4164 escolares; de éstos 2103 son niños y 2061 niñas.

Se seleccionaron 23 escuelas primarias del municipio Mixquiahuala divididas en dos zonas escolares: 70 y 97. Se realizó un estudio de corte transversal en muestras de escolares seleccionados entre 6 y 10 años con factores de exposición presentes en su medio. El tamaño de muestra (Tabla 2) se tomó a partir del criterio de cálculo establecido por Münch (1998) y Tamayo y Tamayo (1998). La selección de la población se realizó según los criterios de inclusión de escolares (6 a 10 años de edad); y como factores de riesgo para intoxicación por metales la ingesta de agua y alimentos cultivados y procesados en el medio considerado, el consumo de alimentos procesados en utensilios de barro vidriado, el contacto con pinturas con base de Pb o en juguetes, entre otros.

**Tabla 1.** Variación de la población de Mixquiahuala (Méjico) por rangos de edad (años 2000-2006).

Rango de edad (años)	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
0-14	12417	12188	11944	11689	11425	11155	10880
15-59	20980	21264	21543	21813	22071	22317	22554
60 ó más	2319	2386	2456	2528	2604	2684	2766

**Tabla 2.** Zonas escolares 97 y 70 (escolares de 6-10 años) de Mixquiahuala (Méjico), indicando tamaños de población (Np) y de muestras (Nm).

ZONAS (con total de escuelas)	TOTAL POBLACIÓN (Np)	TOTAL HOMBRES (Nph)	TOTAL MUJERES (Npm)	TOTAL MUESTRAS (Nm)	TOTAL HOMBRES (Nmh)	TOTAL MUJERES (Nmm)
ZONA 97 (13)	2536	1256	1280	334	166	168
ZONA 70 (11)	1628	847	781	322	167	155
TOTALES	4164	2103	2061	656	333	323

Se obtuvieron los permisos y anuencias de organismos oficiales de la Delegación Hidalgo: Comité de Bioética del Instituto Mexicano del Seguro Social

(IMSS), Comisión Estatal de Los Derechos Humanos en Hidalgo y Jurisdicción del municipio de Mixquiahuala de Juárez y de la Secretaría de Salud.

Se realizó el estudio sensorial en el municipio, se definieron las vías de comunicación, ubicación geográfica, distribución urbana, periurbana, suburbana y rural, y las características técnicas de los sistemas de riegos (canales y canaletas, proporción de áreas regadas por inundación, escorrentías, represas, entre otros). Para las actividades agrícolas de la zona se consideraron los lugares de concentración de la población y actividades cotidianas. Para la planeación de las visitas se consiguió la recopilación de la información sociodemográfica a través de los registros civiles y los diagnósticos de salud.

La estimación de la exposición se realizó por estudio de los desplazamientos de los tóxicos en el medio ambiente, desde el punto donde se emiten hasta el lugar en que contactan las poblaciones. La comprobación de que en un sitio están ocurriendo exposiciones efectivas se basa en la determinación del tóxico (o sus manifestaciones) en los organismos expuestos y la presencia del tóxico en el punto de contacto entre el medio y las poblaciones de interés.

Se describieron y seleccionaron las rutas relevantes de exposición y el cálculo de la dosis suministrada por cada ruta. Se diseñó una cédula de encuesta (historia clínica) para buscar pruebas o indicios de alteraciones sistémicas y a órganos blandos por elementos como el Cd, Cr y Pb. Se diseñó el sistema de codificación de muestras biológicas por participantes, garantizando la discreción y confidencialidad en los resultados y el formato de consentimiento válidamente informado. A las madres de los escolares se les aplicó la encuesta que recogió las siguientes variables: Identificación del participante; hábitos y costumbres; antecedentes hereditarios y patológicos; esfera psicológica; signos vitales y somatometría.

Como criterios de exclusión se tuvo en cuenta niños que presenten malformaciones congénitas, padecimientos inmunosupresivos o tratamientos y que tuvieran menos de 5 años de residencia en la municipalidad. Como criterio de eliminación se consideraron los casos que presentaron por cambio de residencia, muerte o negación de la madre a la toma de muestras en los niños.

Se procesaron los grupos de encuestas para conformar un criterio de validación y selección de escolares y conformar expedientes para su seguimiento posterior. Se evaluó la relación entre los resultados en la determinación metales en los sistemas agua-suelo-cultivos que indicaron el grado de bioacumulación en las zonas obtenidos de estudios previos (Maples 1990; Lucho *et al.* 2005; Prieto *et al.* 2005). Posteriormente al estudio de riesgo para la salud se realizó la recolección de muestras:

a) *Orina*: De 24 horas (con restricción de líquidos a partir de la tarde del día anterior), en frascos de polietileno con 0,5 mL de ácido nítrico concentrado como preservante. Hasta el momento de efectuar el análisis las muestras se conservaron refrigeradas. Fueron digeridas (10 mL de muestra) en horno de microondas modelo *Marx 5* con adición de 10 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado

y en condiciones de 1200 W, presión de 150 psi, temperatura de 210 °C durante 10 min (González *et al.* 1997; Rosell 1999; Dietz 2000). Los líquidos de la digestión, una vez fríos, se aforaron a 50 mL con agua desionizada y se guardaron en frigorífico hasta la determinación de los metales.

b) *Cabellos*: Lavados previamente y cortados en el momento de la toma, posteriormente pesados en rangos entre 0,05 a 0,20 g, dependiendo de la cantidad que se logró obtener por cada individuo. Se digirieron en horno de microondas con adición de 5 mL de HNO<sub>3</sub> (condiciones similares a las descritas).

c) *Saliva* (sialoquímica): En condiciones no estimuladas (González *et al.* 1997), colectadas entre las 9 y 11 h de la mañana en tubos de polipropileno. A los sujetos se les indicó lavarse los dientes normalmente, no ingerir bebidas ni alimentos 2 h antes de la colección salival. Se obtuvieron por expectoración de acuerdo al método propuesto por Tenuovo (1989). Fueron igualmente procesadas por digestión en microonda.

d) *Uñas*: Cortadas en el momento; se procesaron por digestión en horno microonda.

Una vez digeridas las muestras se les determinó el contenido de metales (Cd, Cr, Pb y Al) por espectrofotometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP) en un equipo *Perkin-Elmer* (modelo *Optima 3000*). La exactitud de los métodos de análisis fue comprobada mediante la evaluación de muestras similares de participantes (controles negativos, supuestamente no expuestos a la contaminación por metales) tomadas en otro territorio (Municipios de Pachuca y Tulancingo). Se valoraron los criterios estadísticos de medias y porcentaje de desviación estándar (DRE) o de coeficiente de variación (CV), considerándose que todos los valores de porcentajes de DRE o CV <10 son aceptables.

## RESULTADOS

Los valores promedios encontrados por cada uno de los metales evaluados en los distintos fluidos y tejidos corporales muestreados por cada una de las dos zonas escolares se recogen en la Tabla 3. Se hace notar que los tamaños de muestras (Nm) fueron similares para ambas zonas escolares (334 y 322 alumnos respectivamente), lo cual hace comparables los análisis e interpretaciones que se hagan.

Se apreció un incremento importante en la tasa de mortalidad infantil que tuvo lugar entre los años 2000-2002. Se produjo un incremento desde 10,6 por mil en 1999 a 20,9 por mil en el año 2000 y hasta el 30,0 por mil en el 2001. Estos datos indican la importancia de este estudio y su correlación con las afectaciones a la salud que puedan estar asociadas a la bioacumulación de metales pesados en la población escolar.



**Tabla 3.** Resultados promedios de los análisis de metales en fluidos y tejidos corporales por zonas escolares y zona testigo (Méjico).

	Resultados medios (mg/L o mg/kg; CV, %)			
ZONA TESTIGO (n = 232)	Cadmio	Cromo	Plomo	Aluminio
ORINA (mg/L)	<0,024 <sup>c</sup>	<0,002 <sup>b</sup>	<0,002 <sup>a</sup>	<0,009 <sup>a</sup>
SALIVA (mg/L)	<0,024 <sup>c</sup>	<0,002 <sup>b</sup>	<0,002 <sup>a</sup>	<0,009 <sup>a</sup>
CABELLO (mg/kg)	<0,024 <sup>c</sup>	<0,002 <sup>b</sup>	<0,002 <sup>a</sup>	<0,009 <sup>a</sup>
UÑAS (mg/kg)	<0,024 <sup>c</sup>	0,004 <sup>b</sup> (12,25)	<0,002 <sup>a</sup>	0,010 <sup>a</sup> (16,22)
<b>ZONA 97 (n = 334)</b>				
	<b>Cadmio</b>	<b>Cromo</b>	<b>Plomo</b>	<b>Aluminio</b>
ORINA (mg/L)	0,057 <sup>a</sup> (5,42)	0,024 <sup>a</sup> (8,05)	<0,002 <sup>a</sup>	<0,009 <sup>a</sup>
SALIVA (mg/L)	0,064 <sup>b</sup> (2,36)	0,021 <sup>a</sup> (11,00)	<0,002 <sup>a</sup>	<0,009 <sup>a</sup>
CABELLO (mg/kg)	0,039 <sup>a</sup> (4,04)	0,008 <sup>b</sup> (12,16)	0,032 <sup>b</sup> (3,80)	<0,009 <sup>a</sup>
UÑAS (mg/kg)	<0,024 <sup>c</sup>	0,004 <sup>b</sup> (10,27)	0,008 <sup>a</sup> (9,72)	0,014 <sup>b</sup> (6,06)
<b>ZONA 70 (n = 322)</b>				
	<b>Cadmio</b>	<b>Cromo</b>	<b>Plomo</b>	<b>Aluminio</b>
ORINA (mg/L)	0,041 <sup>a</sup> (5,86)	0,011 <sup>b</sup> (5,33)	<0,002 <sup>a</sup>	<0,009 <sup>a</sup>
SALIVA (mg/L)	0,048 <sup>a</sup> (3,51)	0,014 <sup>a</sup> (6,21)	<0,002 <sup>a</sup>	<0,009 <sup>a</sup>
CABELLO (mg/kg)	0,049 <sup>a</sup> (3,73)	0,011 <sup>b</sup> (4,86)	0,054 <sup>c</sup> (4,12)	<0,009 <sup>a</sup>
UÑAS (mg/kg)	<0,024 <sup>c</sup>	0,009 <sup>b</sup> (3,29)	0,050 <sup>c</sup> (4,65)	0,032 <sup>b</sup> (4,15)

Nota: En columnas (para un mismo elemento) letras diferentes indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ).

Límites de detección experimentales: Cd <0,024; Cr <0,002; Pb <0,002 y Al <0,009.

## DISCUSIÓN

### 1. Cromo

Con respecto a la bioacumulación de los metales evaluados, destaca que el Cr estuvo presente en todos los fluidos y tejidos valorados en ambas zonas. En la zona 97 resultaron casi dos veces mayores en los fluidos de orina y saliva que en la zona 70. Esto puede estar asociado a que la zona 97 está más próxima a las riveras del río Tula (área de mayor contaminación). Sin embargo, en los tejidos de cabellos y uñas fueron mayores casi dos veces en para la zona 70 que en la zona 97. Comparados estos resultados con los obtenidos en los testigos se puede decir que son de 5 a 10 veces más elevadas las concentraciones de Cr.

Ello se corresponde con lo señalado por otros autores (González *et al.* 1997; <[www.alfinal.com/Salud/cromo.shtml](http://www.alfinal.com/Salud/cromo.shtml)>; Febrero 2007) que indicaron que el Cr está presente en cabellos de niños y jóvenes como una referencia a la fortaleza de los mismos. Por otro lado no se puede definir que las concentraciones encontradas resulten elevadas o dañinas, toda vez que

se conoce también que el Cr es un mineral indispensable, sobre todo para todas aquellas personas que padecen de diabetes o arteriosclerosis, así como elevadas cifras de triglicéridos y colesterol (<<http://asesorianutricional.com.ar/oligoelementos.htm>>; Mayo 2007).

También se puede indicar que los contenidos promedios de Cr en orina y saliva encontrados para la zona escolar 97 (0,024 mg Cr L<sup>-1</sup> y 0,021 mg Cr L<sup>-1</sup>) no se consideran excesivos en opinión de algunos autores (Rinerhart y Gad 1986); sin embargo, debe indicarse que los valores de Cr variaron en fluidos de orina y saliva desde <0,024 a 0,072 mg Cr L<sup>-1</sup>.

Se ha reportado que los niños que viven cerca de sitios con desechos donde existe Cr pueden estar expuestos a cantidades ambientales más altas de Cr al respirar aire, tocar tierra o comer alimentos contaminados con dicha tierra (ATSDR 2000). Los niños de 5 años de edad (o menos) que viven en áreas contaminadas tienen niveles de Cr más altos en la orina o en saliva, que los adultos y niños que viven fuera de estas áreas. Muy pocos estudios han investigado como el Cr puede afectar a los niños y, aunque se sabe que los niños necesitan pequeñas cantidades de Cr(III) para mantener un nivel de crecimiento y desarrollo normal, es probable que los efectos observados en niños expuestos a altas cantidades de Cr sean similares a los observados en adultos. No se sabe con certeza si los niños difieren de los adultos en su susceptibilidad al Cr.

Tampoco se sabe si la exposición al Cr producirá defectos de nacimiento u otros efectos sobre el desarrollo en seres humanos. En animales expuestos a Cr(VI) sí se han observado defectos de nacimiento (ASTDR 2000; Bukhart 2000). En crías recién nacidas de animales que ingirieron Cr(VI) se han observado deformidades del esqueleto, alteraciones en el desarrollo del sistema reproductivo y hasta la muerte (Bukhart 2000). Se necesitan estudios adicionales en animales para determinar si la exposición al Cr(III) produce defectos de nacimiento en humanos.

Con referencia a los niveles de Cr en uñas no se encontraron diferencias significativas con el grupo de control. Sólo para el Cr en cabellos, pero no entre las zonas 70 y 97.

## 2. Cadmio

Con relación a los resultados de Cd se puede decir que los niveles en sangre indican exposición reciente a Cd; por su parte, los niveles en la orina indican tanto exposición reciente como pasada. Los exámenes de Cd en orina pueden detectar, incluso, daño a los riñones. No se sabe con certeza si los exámenes para medir Cd en pelo o en uñas son del todo confiables o no (<[www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_tfacts5.html](http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts5.html)>; Junio 2007).

Por otra parte el Cd no pasa fácilmente de la mujer preñada al feto, aunque una cierta porción puede cruzar la placenta y, además, puede llegar

a encontrarse en la leche materna. En crías de animales expuestos a altos niveles de Cd durante la preñez se observaron cambios de comportamiento y en la capacidad de aprendizaje. El Cd también puede perjudicar el peso al nacimiento y el esqueleto de animales en desarrollo (<[www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es](http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es)>; Junio 2007). Aunque nada de esto ha sido evaluado en seres humanos este estudio puede sentar bases para los inicios de este tipo de evaluaciones. Otro estudio similar se realizó en niños de 3 a 11 años habitando las proximidades del río Pilcomayo en Bolivia (<[www.google.com/searchq=cache:oNE2tmhTRhEJ](http://www.google.com/searchq=cache:oNE2tmhTRhEJ)>; Junio 2007).

Los resultados de Cd en orina y saliva resultaron más elevados en los niños de la zona escolar 97 que en la zona 70 (más próximos al río Tula). Esto se corresponde con lo reportado por Vázquez y *et al.* (2001), quienes señalaron que los niveles medios de Cd encontrados en las aguas, suelos y cultivos en la zona de Mixquihuala acumulados anualmente en el suelo de la región es de 0,38 a 0,64 kg Cd ha<sup>-1</sup> (considerada alta acumulación), dada la antigüedad del uso de aguas negras para riego. Esta puede ser la causa de los mayores niveles encontrados en los escolares, dado que estos mismo autores (Vázquez *et al.* 2001), señalaron la alta movilidad de las formas de Cd de las aguas al suelo y cultivos.

En general los resultados encontrados difieren significativamente del grupo control, por lo que debe prestarse primordial atención a los niveles encontrados en fluidos corporales y tejidos de los escolares, debiéndose monitorear sistemáticamente para los correctos diagnósticos de pacientes con trastornos renales en edades tempranas.

### 3. Aluminio

Los valores de Al que se encontraron fueron absolutamente normales y dentro de niveles permisibles y comparables con los de los controles negativos. Como dato interesante sólo fue encontrado en uñas y, principalmente, en las del sexo masculino.

### 4. Plomo

Con respecto a los niveles de Pb encontrados debe indicarse que sólo fue apreciado como bioacumulado en tejidos de cabellos y uñas. Es interesante destacar que algunos tintes para oscurecer los cabellos suelen contener Pb y, aunque esto puede ser una posibilidad potencial de su presencia, debe señalarse que en las encuesta se tuvo en consideración que los participantes no hubieran utilizado tintes en tratamientos capilares, al menos, dos meses anteriores a la toma de muestras.

La intoxicación por Pb puede llegar a provocar la muerte. Recientemente se pudo conocer (Agencia EFE, El Universal, Viena, 29 de Agosto de 2007) que el Pb encontrado en los cabellos de Beethoven provenía de las medicinas

que tomaba para tratar su pulmonía y que ésta fue, en parte, la causa de su muerte (<[www.eluniversal.com.mx/notas/44578.html](http://www.eluniversal.com.mx/notas/44578.html)>); el estudio fue realizado por el médico forense vienés Christian REITER, en cooperación con el Instituto de Edafología de Viena (Austria). Los cabellos constituyen una especie de regla en el tiempo, pues permiten una visión médica de los últimos 400 días de su vida. Así, entre otras cosas, se pudo determinar que la intoxicación con Pb comenzó 111 días antes de la fecha de su fallecimiento en Viena (26 de Marzo de 1827).

Debe destacarse que los niveles de Pb en cabellos y uñas fueron mucho más elevados para la zona escolar 70 (más alejada de las riveras del río Tula); en esta zona escolar se ha observado los más bajos rendimientos en los escolares. Una encuesta reciente en los EE.UU. De Norteamérica mostró que un 70 % de los niños con retraso escolar presentan una intoxicación por Pb superior a la media (<[www.casapia.com/Paginacast/Paginas/Paginasdemenus/htm](http://www.casapia.com/Paginacast/Paginas/Paginasdemenus/htm)>; Junio 2007).

Un estudio del INSERM (Sctrick 1992) realizado en Francia (Septiembre 1992) puso en evidencia que, durante el embarazo, los bebés no están a salvo de una eventual intoxicación por Pb; se hizo un seguimiento de niños hasta su escolarización (analizando los contenidos de Pb de los cabellos de 110 mujeres y sus niños al nacer) y se encontró correlación significativa entre el nivel de Pb de los cabellos de los nacidos y retraso en la escolarización (con relación a los que el nivel de intoxicación fue bajo). Por otro lado, uno de cada 9 niños norteamericanos menores de 6 años muestra tasas elevadas de Pb en el organismo.

La erradicación o tratamiento de estos metales pesados en un medio debe involucrar la eliminación de la fuente de metal pesado; pero si no se realiza, o ya se ha producido la contaminación humana, al menos deben tratarse los pacientes con agentes quelantes.

## CONCLUSIONES

Consecuentemente, se encontró relación significativa entre los resultados obtenidos en estudios previos sobre acumulación de metales en aguas, suelos y cultivos en Mixquiahuala y los niveles de ciertos metales (Cd, Cr y Pb, pero no así con los de Al) encontrados en fluidos corporales y tejidos en escolares de 6-10 años del citado municipio mejicano. Ello debería mover a que se establezcan criterios de vigilancia epidemiológica y ambiental en esta zona, realizándose seguimientos sistemáticos a patologías (por ejemplo, renales), retrasos escolares, autismo u otras manifestaciones de anormalidad.

## BIBLIOGRAFÍA

- A.T.S.D.R. 2000. *Reseña Toxicológica de los Cromo. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades*. Atlanta, Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE.UU. Servicio de Salud Pública, Washington. Pp.: 12-17.
- Azcona M.I., S.J. Rothenberg, L. Schnaas, M. Romero, E. Perroni. 2000. Niveles de plomo en sangre en niños de 8 a 10 años y su relación con alteraciones en el sistema visomotor y del equilibrio. *Rev. Salud Pública México*, 42: 87- 279.
- Bressler J.P., L. Olivi, J.H. Cheong, Y. Kim y D. Bannona. 2004. *Transportadores de metales divalentes (Pb, Cd)*. Departamento de Ciencias de Salud Medioambiental. Universidad de Baltimore (Maryland, USA). Pp.: 52-141.
- Burkhart J.G. 2000. Fishing for mutations. *Nature Biotechnology*, 18: 21-29.
- Corey G. y Galvao L. 1987. *Serie Vigilancia 8. Plomo*. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud, México.
- Cortés J. E. y H. Romero Álvarez. 1993. *Aprovechamiento de aguas residuales en agricultura: situación actual en México*. Comisión Nacional del Agua, Cuernavaca (Morelos, Méjico).
- Dietz Ch. 2000. *Desarrollo de nuevos sistemas de introducción de muestra en el horno de microondas*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid (España).
- González M, Banderas JA, Raya C, Báez A, Belmont R. 1997. Cuantificación de plomo, cadmio y cromo mediante sialoquímica. *Rev. Salud Pública México*, 39: 179-186.
- Página WEB <[www.elocal.gob.mx/work/templates/enciclo/hidalgo](http://www.elocal.gob.mx/work/templates/enciclo/hidalgo)>. Consulta: Febrero 2006.
- Página WEB <<http://alfinal.com/Salud/cromo.shtml>>. Consulta: Febrero 2007.
- Página WEB <<http://asesorianutricional.com.ar/oligoelementos.htm>>. Consulta: Mayo 2007.
- Página WEB <[http://atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_tfacts5.html](http://atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts5.html)>. Consulta: Junio 2007.
- Página WEB <<http://casapia.com/Paginacast/Paginas/Paginasdemenu.htm>>. Consulta: Junio 2007.
- Página WEB <<http://google.com/searchq=cache:ONE2tmhTRhEJ>>. Consulta: Junio 2007.
- Página WEB <[www.eluniversal.com.mx/notas/44578.html](http://www.eluniversal.com.mx/notas/44578.html)>. Febrero 2008.
- Lucho C.A., F. Prieto, L.M. Del Razo, R. Rodríguez y H. Poggi. 2005. Chemical fractionation of boron and heavy metals in soils irrigated with wastewater in central México. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 108: 57-71.
- Maples M. 1990. *Antecedentes Físicos, Históricos y socioeconómicos del Distrito de Desarrollo Rural 063, Estado de Hidalgo*. Memorias del I Simposio Nacional de Degradación del Suelo, U.N.A.M., México. Pp. 102-109.
- Meneses-González P. 2003. Cuernavaca, Morelos (niveles altos de plomo –consumo en ollas de barro vidriadas). *Rev. Salud Publica de México*, 45: 27-41.
- Münch L. y E. Angeles. 1998. *Métodos y Técnicas de Investigación*. 2ª. edn. Trillas, México. Pp.: 46-49.

- SEMARNAT. 1996, NOM-001-SEMARNAT: *Establece los límites permisibles de contaminantes en los vertidos en medios ecológicos, según el uso o destino que se le de a las aguas, bien sea a ríos, embalses naturales y artificiales, aguas costeras, así como destinadas a suelos (riegos)*. SEMARNAT, México.
- Prieto García F., Lucho Constantino C. A., Poggi Valardo H., Alvarez Suárez M., Barrado Esteban E. 2005. Caracterización fisicoquímica y extracción secuencial de metales y elementos trazas en suelos de la región Actopan-Ixmiquilpan del distrito de riego 03, Valle de Mezquital, Hidalgo, México. *Rev. Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, Argentina; 83: 96-102.
- Rinehart W.E. y S.C. Gad. 1986. Current concepts in Occupational Health: Metals-Chromium. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 47: 696-699.
- Rosell A. 1999. *Desarrollo de técnicas analíticas para la determinación de elementos traza presentes en muestras sólidas o líquidas. Digestión en microondas analítico y preconcentración con membranas líquidas tubulares*. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias, Departamento de Química Analítica. Universidad Autónoma de Barcelona (España). Pp.: 69-77.
- Sctrick L. 1992. *L'oligothérapie exactement*. Roger Jollois Ed., Limoges (Francia). Pp.: 318-328.
- Tamayo R. y M. Tamayo. 1998. *El Proceso de la Investigación Científica*. 3ª. edn. Limusa, México.
- Tenuovo J. 1989. Cuantificación de plomo y cadmio en saliva a través del método Tenuovo. *Rev. Salud Pública de México*, 39: 20-22.
- Vázquez M. y G. 2001. Agua residual, suelos y cultivos en el Valle del Mezquital, Agrociencia, 35: 37-43.
- Vázquez A., L. Justin, C. Siebe, G. Alcántar, M. L. de la Isla. 2001. Cadmio, níquel y plomo en agua residual, suelo y cultivos en el Valle del Mezquital, Hidalgo, México. *Agrociencia*, 35: 267-274.

# CULTIVO DE CANA-DE-AÇÚCAR E A CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS E SOLO PELO HERBICIDA ATRAZINA NO ESTADO DE SÃO PAULO (BRASIL)

**Alexandre Marco da Silva, Carolina Petrisin Costa de Jesus,  
Luiz Augusto Manfré y Rodrigo Custódio Urban**

*Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Estadual Paulista, Campus Experimental de Sorocaba, Sorocaba (S. P., Brasil). <amsilva@sorocaba.unesp.br>.*

**Resumen:** El uso indiscriminado de pesticidas sin un cuidado adecuado ha contribuido a la degradación del medio ambiente y el aumento en el contaminación de los organismos vivos. Existen numerosos ejemplos que demuestran la presencia de plaguicidas en los cuerpos de agua poniendo en riesgo su potabilidad y la capacidad de sostener la vida acuática. Brasil ha emergido como uno de los mayores consumidores de plaguicidas en América Latina, especialmente el Estado de Sao Paulo donde el cultivo de la caña de azúcar aparece como el principal consumidor de estos productos. Debido a la aplicación extensiva del herbicida atrazina como agente de control de plagas de la caña de azúcar frecuentemente se ha detectado en los suelos y las aguas superficiales y subterráneas. Se realizaron varios estudios en el Estado de São Paulo, donde la vulnerabilidad de los acuíferos es crítica en las zonas sembradas con caña de azúcar, para evaluar el nivel de contaminación por atrazina, en particular, en las zonas de recarga del sistema Acuífero Guarani. Entre las técnicas para la descontaminación de este herbicida se puede citar la biorremediación y fitorremediación, que pueden alcanzar una eliminación del 40 al 60 % del contaminante. Es esencial mantener la vigilancia y la búsqueda de técnicas alternativas para el cultivo con miras a la preservación de los recursos naturales.

*Palabras clave:* Pesticidas; Contaminación edáfica; Remediación de suelos.

## ***Sugar-cane cultivation and water and soil contamination by atrazine in São Paulo State, Brazil***

**Abstract:** The indiscriminate use of pesticides, without adequate care, has contributed to environmental degradation and also to increase the contamination and in some cases the poisoning of living organisms. There are numerous examples demonstrating the occurrence of pesticides in the water, compromising their drinkability and the ability to support aquatic life. Brazil has emerged as one of the largest consumers of pesticides in Latin America, particularly São Paulo State, where the cultivation of sugar cane appears as the main consumer of these products. Due to the extensive application of the atrazine as a controlling agent of weeds in sugar cane,

*this compound has been frequently detected in soils and surface water and groundwater. In the State of São Paulo, where the vulnerability of aquifers is critical in the sugar cane plantation areas, several studies were conducted to evaluate the level of contamination by atrazine, especially in the Guarani Aquifer System recharge areas. Among the techniques for this pollutant decontamination is cited the bioremediation and phytoremediation, which comes to reach from 40 to 60 % removal. It is essential to maintain the monitoring and the research for alternative techniques for cultivation, aiming at the preservation of natural resources.*

*Key words: Pesticides, contamination, bioremediation.*

## 1. INTRODUÇÃO

Desde os primórdios de seu desenvolvimento o Brasil apresenta uma ligação muito importante com a agricultura e esta com o mercado internacional, sendo o país um dos maiores exportadores de “commodities” agrícolas e o maior produtor mundial de cana-de-açúcar.

A produção agrícola brasileira possui grande potencial de crescimento e competitividade no mercado internacional devido à ampla disponibilidade de áreas agricultáveis, disponibilidade de água, clima favorável, elevado nível tecnológico nas agroindústrias e demanda mundial por alimentos em crescimento, permitindo a expansão da produção de maneira rápida e a baixos custos econômicos (Vidal *et al.* 2006; Miranda *et al.* 2007).

Assim como qualquer tipo de atividade antrópica, a agricultura produz alterações ambientais decorrentes de modificações da cobertura natural, substituição de uma vegetação por outra, alteração no manejo do solo e da água, e modificação dos fluxos de massa e energia. Apesar de constituir um dos principais componentes da economia mundial esta prática contribui de forma cada vez mais acentuada para a degradação da qualidade da água através da liberação, mesmo que indireta, de poluentes, como pesticidas, fertilizantes, adubo animal e outras fontes de matéria orgânica e inorgânica.

Muitos destes compostos atingem fontes de água superficial e subterrânea durante o processo de escoamento e lixiviação (Marques *et al.* 2007), comprometendo sua qualidade. Além disso, provocam consequências negativas sobre a fauna e flora aquática, a qualidade das águas captadas com finalidade de abastecimento e a saúde da população, devido às intoxicações sofridas pelos agricultores durante a aplicação desses produtos ou através do consumo de alimentos contaminados.

No Brasil, o cultivo de cana-de-açúcar constitui o sistema agroindustrial mais antigo, estando ligado aos principais eventos de sua formação histórica (Farina e Zylbersztajn 1998) De forma geral, trata-se de um setor altamente dependente de recursos naturais, principalmente água e solo e que está



instalado em áreas econômica e socialmente importantes do país. Diferencia-se dos demais países do mundo principalmente em relação a sua escala de produção, a posição de destaque que essa cultura apresenta em relação a outras quanto à área de plantio, ao valor da produção e a produção em larga escala do álcool, sendo este um combustível renovável com potencial para substituir a gasolina no Brasil (Piacente 2005).

A indústria sucroalcooleira, apesar de ser economicamente muito importante para o país, contribuindo para o crescimento do PIB brasileiro, tem sido muito relacionada a questões de degradação da qualidade ambiental, destacando-se a contaminação de solos e águas devido ao uso de pesticidas, seja pela sua utilização intensiva, ou por derrames acidentais ou intencionais que ocorrem durante seu manuseamento. Esses compostos são aplicados com a finalidade de melhorar a produtividade agrícola. Entretanto muitos deles são considerados perigosos para animais e plantas e, quando utilizados em quantidades massivas podem persistir no ambiente por muito tempo.

Dentro da classe dos pesticidas encontra-se a atrazina, um herbicida mundialmente usado no controle de plantas infestantes de diversas culturas agrícolas, como a cana-de-açúcar. A intensa utilização da atrazina e seus metabólitos nos últimos trinta anos fez com que esta fosse frequentemente detectada nos ecossistemas, causando diversos danos à saúde humana e ao meio ambiente, devido ao seu potencial carcinogênico e efeitos ecotoxicológicos (Khouri 2007).

Em vista disso, pretende-se abordar neste trabalho técnicas e estratégias que tem sido aplicadas e desenvolvidas com a finalidade de tratamento, remoção e degradação eficientes da atrazina em solos e águas, visando à descontaminação desses ambientes.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. O setor sucroalcooleiro no Brasil

Sendo uma das mais antigas culturas da humanidade, a cana-de-açúcar está presente na economia brasileira desde o começo de sua colonização. Nesse tipo de cultivo todos os subprodutos provenientes são aproveitados, visto que a cana-de-açúcar é totalmente renovável e gera divisas para o país através da produção do açúcar, do álcool anidro (aditivo para a gasolina) e do álcool hidratado. Além disso, apresenta-se como uma fonte alternativa de energia através da queima do bagaço, permite a produção de plástico biodegradável-polihidroxibutirato (PHB) e seus resíduos podem ser utilizados na lavoura como insumos de fertilização (Ortega Filho 2003).

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar no mundo (IBGE 2006) e líder mundial em competitividade no setor sucroalcooleiro, com maiores níveis de produtividade, rendimento e menores custos de produção (Vidal *et al.* 2006).

Isso ocorre devido ao clima, topografia e qualidade dos solos favoráveis a esse tipo de cultivo, à disponibilidade de água, ao elevado nível tecnológico existente nas práticas agrícolas e à grande demanda pela energia proveniente de recursos naturais renováveis.

A cana-de-açúcar é cultivada em todo o território brasileiro. No entanto, a produção está concentrada no Centro-Sul e Nordeste (Tabela 1), o que confere ao Brasil a possibilidade de produzir e abastecer o mercado com açúcar e álcool ao longo de todo o ano, pois as safras das duas regiões ocorrem em épocas distintas, de Setembro a Março no Centro-Sul e de Maio a Dezembro no Nordeste (Vidal *et al.* 2006). Neste contexto destaca-se o estado de São Paulo, como responsável por cerca de 60 % de toda a produção de cana-de-açúcar do país. Esse papel é facilitado pela disponibilidade de capital, pela proximidade do maior centro consumidor do país (a região metropolitana de São Paulo), à facilidade de acesso aos portos usados para exportação do açúcar e do álcool e, mais recentemente, da possibilidade de atuação no mercado de co-geração de energia elétrica.

Além disso, o Brasil destaca-se por ser o maior produtor e exportador de açúcar e etanol derivado da cana-de-açúcar do mundo. Na safra de 2007/2008 as usinas brasileiras processaram aproximadamente 31 milhões de toneladas de açúcar e 22,5 milhões de metros cúbicos de etanol (Tabela 2), gerando divisas com a exportação desses subprodutos que atingiram US\$ 7,2 bilhões no ano de 2008 (UNICA 2009), criando milhares de empregos diretos e indiretos. Por isso tudo e somando-se a grande valorização do preço do álcool no mercado internacional e devido também à possibilidade do etanol se tornar um combustível mundial frente a um possível colapso dos recursos petrolíferos, as plantações de cana-de-açúcar têm aumentado em alguns estados do país, especialmente em São Paulo. Segundo o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) observou-se em São Paulo um aumento de aproximadamente 12 % da safra anterior para a atual, que conta em 2009 com uma área de 4,45 milhões de hectares disponíveis para colheita de cana-de-açúcar, correspondendo a cerca de 20 % da área ocupada com agricultura (Aguilar *et al.* 2009).

**Tabela 1.** Produção anual de cana-de-açúcar no Brasil.

Local	Produção de cana-de-açúcar (toneladas)			
	04/05	05/06	06/07	07/08
São Paulo	230.280.444	243.767.347	263.870.142	296.313.957
Região Centro-Sul	328.697.362	337.714.418	372.285.061	431.184.748
Região Norte-Nordeste	57.392.755	49.727.458	53.250.700	64.609.676
Brasil	386.090.117	387.441.876	425.535.761	495.794.424

Fonte: Adaptado de UNICA (2009).

**Tabela 2.** Produção anual de açúcar e etanol no Brasil.

Local	Produção de açúcar (toneladas)			
	04/05	05/06	06/07	07/08
São Paulo	16.494.931	16.833.595	19.503.032	19.107.894
Região Centro-Sul	22.085.132	22.084.810	25.784.133	26.171.148
Região Norte-Nordeste	4.536.089	3.820.913	4.098.300	4.825.564
Brasil	26.621.221	25.905.723	29.882.433	30.996.712
Local	Produção de etanol (m <sup>3</sup> )			
	04/05	05/06	06/07	07/08
São Paulo	9.107.457	9.985.276	10.910.013	13.345.207
Região Centro-Sul	13.591.355	14.352.542	16.006.345	20.345.559
Região Norte-Nordeste	1.852.813	1.594.452	1.712.864	2.193.358
Brasil	15.416.668	15.946.994	17.719.209	22.538.917

Fonte: Adaptado de UNICA (2009).

Tudo isso seria de enaltecer não fossem os problemas ambientais e sociais verificados na agroindústria da cana-de-açúcar que, como qualquer outra atividade agrícola, ao passo que emprega recursos naturais, como água e solo, utilizam insumos e defensivos químicos, como fertilizantes e praguicidas, apresentando impactos aos meios físico, biológico, social e econômico.

Assim sendo, nota-se que a agricultura de cana, um dos principais componentes da economia brasileira, contribui de forma cada vez mais acentuada para: *i*) redução da biodiversidade local e regional, causada pelo desmatamento e pela implantação da monocultura; *ii*) contaminação das águas superficiais e subterrâneas e do solo, por meio da prática extensiva e mau emprego de adubação química, corretivos e aplicação de herbicidas e defensivos agrícolas; *iii*) compactação do solo, pelo tráfego de máquinas pesadas durante o plantio, tratos culturais e colheita; *iv*) assoreamento de corpos d'água, devido à erosão do solo em áreas de reforma; *v*) emissão de fuligem e gases de efeito estufa na queima de palha, ao ar livre, durante o período de colheita; *vi*) danos à flora e fauna causados por incêndios descontrolados; *vii*) consumo interno de óleo diesel nas etapas de plantio, colheita e transporte; *viii*) concentração de terras e rendas; *ix*) condições subumanas do trabalho do cortador de cana (Andrade e Diniz 2007); e *x*) danos à saúde humana, seja pela ingestão de alimentos ou águas contaminados ou à intoxicação decorrente da queima da palha da cana-de-açúcar, que pode levar à produção de óxidos de carbono, nitrogênio e enxofre, sulfatos, material particulado, além de compostos orgânicos voláteis e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, muitos dos quais apresentam características carcinogênicas, mutagênicas e teratogênicas (Lopes e Rothschild 2008).

Portanto, pode-se observar que o modelo de desenvolvimento instaurado no setor agrícola do país não condiz com as necessidades ambientais do mesmo, uma vez que fere o equilíbrio da evolução natural. Na busca cada vez maior por produtividade e visando atender à demanda do mercado, os produtores sentem cada vez mais a necessidade de reduzir perdas. A partir

disso são aplicadas técnicas de controle fitossanitário intensivo, no sentido de garantir o aumento da produção com alta qualidade. Isto acaba por gerar, muitas das vezes, o uso excessivo e inadequado de agrotóxicos que, direta ou indiretamente, tendem a afetar o bem estar da população e a qualidade dos recursos naturais.

## 2.2. Defensivos agrícolas

Segundo definição da Lei federal 7802 / 89 (Diário Oficial 1989) pesticidas ou agrotóxicos podem ser definidos como:

- a) os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-la da ação danosa de seres vivos considerados nocivos.
- b) substâncias e produtos, empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento.

O artigo três da mesma Lei diz: *“Os agrotóxicos, seus componentes e afins, de acordo com definição do Artigo 2º desta Lei, só poderão ser produzidos, exportados, importados, comercializados e utilizados, se previamente registrados em órgão federal, de acordo com as diretrizes e exigências dos órgãos federais responsáveis pelos setores da saúde, do meio ambiente e da agricultura”*. Ou seja, mesmo que determinadas substâncias sejam proibidas em outros países, estas podem ser utilizadas legalmente no Brasil, como é o caso da atrazina.

A partir da legislação brasileira percebe-se que os pesticidas apresentam toxicidade para os seres vivos. Conseqüentemente seu lançamento e utilização no ambiente podem ter conseqüências nocivas à saúde dos seres vivos e equilíbrio dos ecossistemas.

Dentre várias possibilidades de classificação dos pesticidas em classes, pode-se destacar aquela que considera o “tipo” de ser vivo daninho às culturas que é combatido. A partir dessa definição destacam-se no uso agrícola os seguintes pesticidas:

- Inseticidas: combatem insetos a partir de ingestão ou contato;
- Fungicidas: impedem a germinação ou colonização dos fungos nas plantas;
- Herbicidas: combatem ervas daninhas com substâncias tóxicas à elas mas não às espécies das plantações onde é utilizada.

Ao perceber sua capacidade de combate às pragas e conseqüente aumento da produção, agricultores de todo mundo começam a utilizá-los em suas

áreas agrícolas. Por muitas vezes, devido ao incentivo das próprias indústrias de pesticidas, essas substâncias são utilizadas de forma preventiva, antes mesmo de indícios de pragas. Seu uso indiscriminado e sem limites acabou causando prejuízos ambientais em diversas partes do mundo, inclusive no Brasil (Domingues *et al.* 2004).

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária o Brasil é o maior consumidor de agrotóxicos do mundo, gerando em 2008 uma receita de US\$ 7 bilhões dólares e um consumo de 700.000 toneladas no país (ANVISA, 2008). Dentro desse contexto a classe de defensivos mais demandada pela agricultura brasileira é a dos herbicidas, cujo consumo em 2008 ultrapassou 59 % do total geral registrando demanda de 186.000 toneladas de ingrediente ativo, decomposta, principalmente, nas culturas de soja, milho e cana-de-açúcar (SINDAG 2008).

A evolução da venda de defensivos no Brasil é notória, sendo que o montante, em dólares, chega-se a quadruplicar entre os anos de 1992 e 2007, como é possível observar na Tabela 3. Mesmo levando em consideração a alta dos preços e possível desvalorização da moeda pode-se notar que a quantidade de vendas aumentou em mais de um bilhão de dólares entre os anos de 2003 e 2004, minimizando os efeitos econômicos que poderiam mascarar esses dados e comprovando o grande aumento na utilização dessas substâncias (SINDAG 2009).

**Tabela 3.** Evolução de vendas de pesticidas no Brasil (1992 a 2005; Miles dólares USA).

Año	Inseticidas	Fungicidas	Herbicidas	Outros defensivos	Total
1992	194.594	144.827	515.714	92.274	947.409
1993	195.894	166.384	588.384	98.936	1.049.598
1994	300.246	211.080	775.762	116.959	1.404.047
1995	339.028	227.021	834.976	134.623	1.535.648
1996	375.548	276.331	1.005.112	135.680	1.792.671
1997	464.796	356.304	1.214.818	144.873	2.180.791
1998	581.693	436.235	1.368.723	171.198	2.557.849
1999	596.051	422.476	1.175.933	134.607	2.329.067
2000	689.953	380.418	1.300.515	129.072	2.499.958
2001	630.773	362.606	1.143.089	151.014	2.287.482
2002	467.849	360.394	987.554	135.985	1.951.782
2003	725.222	713.544	1.523.735	173.841	3.136.342
2004	1.066.600	1.388.177	1.830.732	209.439	4.494.948
2005	1.180.666	1.089.522	1.735.824	237.736	4.243.748
2006	1.128.900	917.400	1.674.300	199.200	3.919.800
2007	1.537.400	1.264.400	2.304.100	266.100	5.372.000

Fonte: Adaptado de Sindag (2009).

A contaminação por agrotóxicos pode acabar superando a esfera rural e causando transtornos inclusive nos centros urbanos. Em uma das primeiras pesquisas, realizadas no Brasil, Oliveira e Gomes (1990) tentaram demonstrar, por métodos estatísticos, a contaminação de parte da população da cidade de Petrópolis no Estado do Rio de Janeiro.

Nesse contexto, em um âmbito federal, o decreto nº 98816/90 (Diário Oficial, 1990) define uma classificação toxicológica para os pesticidas:

- Classe I – Extremamente tóxicos: Identificados por uma faixa vermelha.
- Classe II – Altamente tóxicos: Identificados por uma faixa amarela.
- Classe III – Mediamente tóxicos: Identificados por uma faixa azul.
- Classe IV – Pouco ou muito pouco tóxicos: Identificados por uma faixa verde.

Entre os principais atingidos pelos efeitos nocivos dos agrotóxicos estão os trabalhadores rurais. A falta de informação quanto à correta aplicação dos produtos, aliada a não utilização de equipamentos de segurança, acarretam vários quadros de doenças ocupacionais e intoxicações agudas, principalmente em países em desenvolvimento, como o Brasil, onde o controle de pesticidas mais perigosos é deficiente e as condições de trabalho são mais precárias (Domingues *et al.* 2004, Pedlowiski *et al.* 2006). Entretanto os problemas relacionados com essas substâncias não se limitam à falta de informação.

Garcia (2001) evidencia que o risco da utilização de pesticidas não está restrito à utilização incorreta dos mesmos, uma vez que sua função principal é intoxicar alvos biológicos. A contaminação pode ocorrer também a partir de alimentos e água contaminados.

Os efeitos tóxicos dos pesticidas são dos mais diversos. Uma vez que existem inúmeras fórmulas, cada qual utilizada especificamente para determinadas pragas e que utilizam-se dos mais diferentes elementos químicos, a análise dos efeitos nocivos deve ser realizada especificamente para cada tipo de defensivo agrícola.

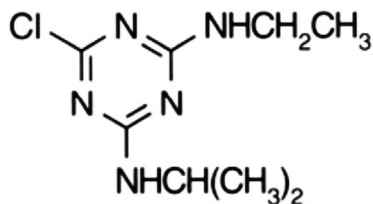
Entre as diversas discussões sobre pesticidas atenta-se no Brasil e em São Paulo sobre a logística reversa das embalagens dos produtos. Uma vez reutilizadas ou descartadas incorretamente no meio ambiente, essas embalagens apresentam um grande risco de contaminação. O estudo realizado por Carbone *et al.* (2005) mostra que as campanhas e o esforço governamental têm apresentado algum resultado nessa área.

Entretanto, o incentivo à diminuição do uso de pesticidas ainda é pouco explorado. Entre as alternativas apresentadas para o seu uso destacam-se: armadilhas para insetos; sacos para frutas ainda no pé; aviação agrícola; plasticultura; manejo integrado de pragas; plantio direto; uso de plantas resistentes; culturas transgênicas e agricultura ecológica (UFRRJ 2009).

### 2.2.1. Atrazina

Dentre os diversos produtos químicos utilizados pela agricultura como pesticidas, a atrazina, nome comum para 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina, tem destaque especial como herbicida utilizado no controle de plantas infestantes de culturas de milho, sorgo e cana-de-açúcar (Vera 2008).

A atrazina pode ser considerada um herbicida da família das s-triazinas, que tem como característica principal apresentar em sua estrutura química um anel aromático constituído por três átomos de carbono e três de nitrogênio em posições alternadas. Os herbicidas da mencionada família dividem-se em três grupos distintos, conforme o grupo substituinte da posição 2 do anel que poderá ser um cloro (Cl) (clorotriazinas), um grupo  $-SCH_3$  (metiltiotriazinas) ou  $-OCH_3$  (metoxitriazinas). Observa-se na Fig. 1 que na atrazina o grupo substituinte é um Cl, incluindo, assim, a substância no grupo das cloroatriazinas (Sá-Correia 2009).



**Figura 1.** Molécula de atrazina.

O uso intensivo do herbicida atrazina e sua mobilidade nos solos fazem com que este seja frequentemente detectado em águas de superfície e subterrânea na Europa (van Maanen *et al.* 2001; Cerejeira *et al.* 2003), nos Estados Unidos (Boyd 2000) e no Brasil (Lopes 2005).

A quantidade de atrazina utilizada no mundo varia entre 70.000 e 90.000 toneladas anuais, o que faz que seja considerado o herbicida mais utilizado no mundo (Steinberg *et al.* 1995; Graymore *et al.* 2001).

Esse herbicida representa 12 % (mais de 40.000 ton ano<sup>-1</sup>) de todos os pesticidas empregados nos Estados Unidos. No Brasil somente a cultura de cana-de-açúcar consome mais de 20.000 toneladas de herbicidas do grupo das triazinas, o que representa 13 % do total de pesticidas utilizados no país (Ueta *et al.* 1999).

Entretanto a quantificação da atrazina utilizada no Brasil é um dado de difícil obtenção, como bem colocado por Armas *et al.* (2005) em estudo realizado na sub-bacia do rio Corumbataí em São Paulo. No estudo da sub-bacia a utilização da atrazina variou muito ao longo de um ano, oscilando entre herbicida mais utilizado e posições intermediárias. Segundo os autores essa oscilação deve-se ao aumento nos preços deste insumo ou às alterações

ocorridas no mercado sucro-alcooleiro, já que o principal cultivo do local é a cana de açúcar (cultura a qual a atrazina tem maior utilização no Brasil).

A porcentagem média de utilização da atrazina apontada por Armas *et al* (2005) na sub-bacia mencionada foi de 14,5 % do total de pesticidas utilizado na região, valendo salientar que este dado não pode ser extrapolado para o Estado de São Paulo como um todo, pois não ocorre o mesmo padrão de utilização do solo (na sub-bacia a predominância é a cana-de-açúcar e no estado de São Paulo a cobertura predominante do solo é a pastagem).

Dessa forma não é possível apontar um dado exato da quantidade de atrazina utilizada no Brasil ou dos gastos com a mesma. Uma forma de mensurar a importância das substâncias herbicidas é a observação dos valores gastos que chegam a quase 42 % do total de pesticidas comercializados no país em 2007, chegando ao montante de cerca de 2,3 bilhão de dólares no mesmo ano, conforme Tabela 3 (SINDAG 2009).

Existem 41 produtos registrados no Ministério da Agricultura, Pecuária e Desenvolvimento do Brasil que são comercializados no país e tem como ingrediente ativo a atrazina, exclusivamente ou em conjunto com outros princípios. Isso corresponde a cerca de 9 % de todos os produtos herbicidas cadastrados no Brasil (AGROFIT 2009).

Além da utilização para a cana-de-açúcar a atrazina é autorizada no Brasil para os cultivos de abacaxi, milho, pinus, seringueira, sisal e sorgo (ANVISA 2009).

A atrazina pode ser considerada moderadamente tóxica para humanos e animais, em relação à toxicidade aguda. Já os estudos em relação à toxicidade crônica ainda não apresentam resultados conclusivos. A substância é praticamente atóxica para aves e tem baixo poder de bioacumulação em peixes. É altamente persistente no solo e tem baixa solubilidade em água (Miller 2009).

Introduzida nos anos 50 e regulamentada desde os anos 90, foram estabelecidos limites máximos para a sua detecção em água de consumo, de 3  $\mu\text{g L}^{-1}$  nos EUA (USEPA 1998) e de 0,1  $\mu\text{g L}^{-1}$  na União Européia (E.E.C. 1980). No Brasil a concentração máxima de atrazina permitida em águas doces de classe 1 é de 2  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Conama 2005) para águas superficiais e 2  $\mu\text{g L}^{-1}$  para consumo humano e 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  para irrigação em águas subterrâneas (Conama 2008). No Brasil, segundo o decreto nº 98816/90 (Diário Oficial 1990), a atrazina é classificada como uma substância de toxicidade classe III (Anvisa 2009).

Entretanto, conforme constante detecção de atrazina acima dos limites estabelecidos pelo Conselho da União Européia, o pesticida foi proibido em alguns países do bloco regional. Mais recentemente, em consequência de uma reavaliação dos riscos ecotoxicológicos, a atrazina foi banida do mercado da União Européia em 2007. Nos EUA e no Brasil a substância continua sendo comercializada normalmente (Sá-Correia 2009).



### 2.3. Técnicas de remediação de áreas contaminadas por herbicidas

Áreas contaminadas por diversos compostos provenientes de pesticidas, derivados de petróleo, mineração entre outros, frequentemente necessitam de despoluição ou remediação, para voltar a um aspecto mais próximo do natural e evitar problemas ambientais para a região. Dentre as técnicas utilizadas para fins de descontaminação, as características frequentemente observadas são: a simplicidades na execução, eficiência de descontaminação, tempo necessário para realização do processo e menor custo (Pires *et al.* 2003).

A remoção de pesticidas e de compostos orgânicos tóxicos da água para consumo, seja superficial ou subterrânea, é um dos grandes desafios da atualidade. Diversos tratamentos diferenciados já foram avaliados, tais como: processo de oxidação avançada (POA), biodegradação, redução eletroquímica utilizando ferro metálico, fitorremediação, entre outros (Vera 2008).

Observa-se, portanto, que os processos de degradação podem ser químicos, físicos ou biológicos, e podem resultar na mineralização total do pesticida ou na sua conversão em metabólitos. Entretanto, dentre as técnicas aplicadas, têm-se atribuído maior importância às técnicas de biodegradação ou biorremediação.

A biorremediação pode ser considerada uma técnica de descontaminação de solo e água a partir da utilização de organismos vivos e tem sua utilização crescendo consideravelmente. Características como o baixo custo, rara geração de subprodutos e possibilidade de ser realizada em campo ou em sistemas fechados, contribuem para o referido crescimento (Crapez *et al.* 2002).

Em sua maior parte a biorremediação é realizada com a introdução de microorganismos no meio a ser despoluído. Entretanto também existe a possibilidade de utilização de plantas, sendo denominada então fitorremediação (Novais *et al.* 2000).

A fitorremediação envolve o emprego de plantas, a microbiota associada além da utilização de corretivos, fertilizantes ou matéria orgânica. Essas técnicas aplicadas em conjunto com práticas agrônômicas removem, imobilizam ou tornam os contaminantes inofensivos ao meio ambiente. A utilização da fitorremediação tem crescido principalmente nos EUA e na União Européia (Novais *et al.* 2000).

Especificamente quanto à atrazina, levantamento realizado por Pires *et al.* (2003) indica estudos com diversas espécies de plantas resistentes aos efeitos herbicidas da substância. A remoção observada de atrazina varia entre 40 e 60 %, dependendo do local de estudo e da espécie vegetal utilizada. Entretanto os mesmos autores enfatizam que o levantamento realizado diz respeito a áreas localizadas nos EUA e Europa, com características edafoclimáticas diferentes das regiões brasileiras.

A fitorremediação tem uma grande possibilidade de utilização para remoção da atrazina. Em um dos poucos trabalhos desenvolvidos no

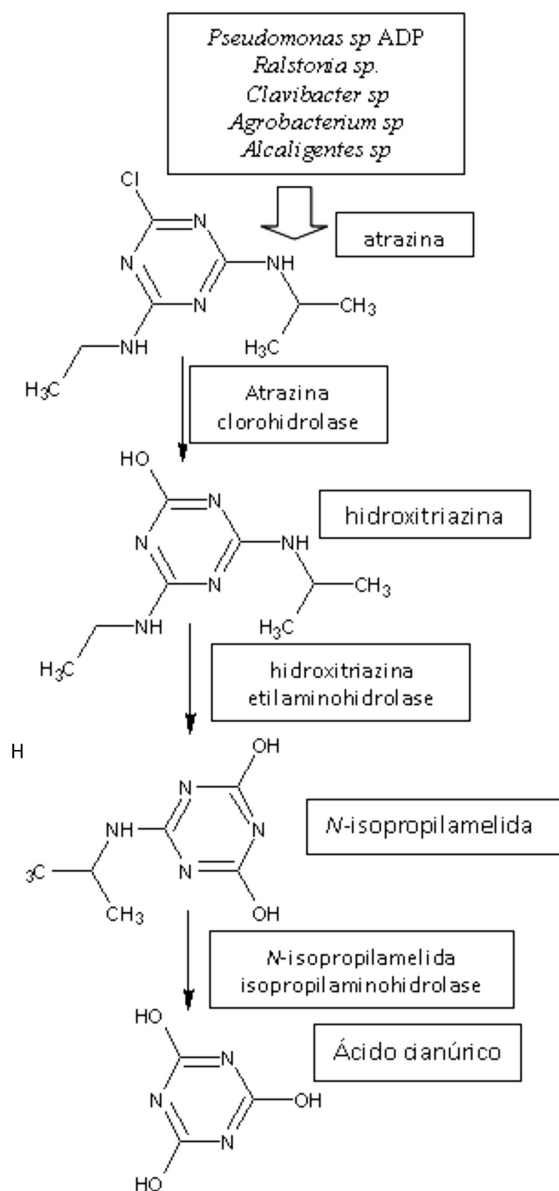
Brasil, Scramin *et al.* (2001) buscaram espécies vegetais resistentes aos herbicidas em área de cultivo de cana-de-açúcar no Estado de São Paulo. A maior parte das espécies, são herbáceas ou subarbutivas, segundo definição dos autores. Entre as espécies mais comumente encontradas pode-se citar: *Cynodon daetylon*; *Cyperus rotundas*; *Digitaria horizontalis*; *Commelina benghalensis*; *Brachiaria decumbens*; *Euphorbia heterophylla*; *E. hirta*; *Luphorbia hyssopifolia*. Devido a possibilidade promissora de uso desta técnica, mais estudos realizados sob as condições climáticas do Estado de São Paulo devem ser realizados para que índices de remoção altos sejam atingidos, possibilitando a aplicação das técnicas estudadas em larga escala.

A biorremediação com a utilização de microorganismos é mais frequente e mais estudada que a fitorremediação. Entretanto não é necessariamente mais efetiva. Apesar de existirem estudos que relatam a degradação parcial da molécula de atrazina com a utilização de fungos como *Aspergillus fumigatus* e *Rhizopus stolonifer*, a maioria dos estudos e ações microbianas de degradação relatadas são atribuídas a bactérias (Ueta *et al.* 1999).

Na base de dados de biodegradação de poluentes ambientais da “*The University of Minnesota Biocatalysis/Biodegradation Database*” (Zeng *et al.* 2008) pode-se encontrar vias de degradação da atrazina pelas bactérias *Pseudomonas* sp. ADP, *Ralstonia* sp., *Clavibacter* sp., *Agrobacterium* sp., *Alcaligenes* sp. (Fig. 2), *Rhodococcus* sp., *Pseudomonas* sp., *Streptomyces* sp. e *Nocardia* sp. (Fig. 3). Contudo, outros organismos também podem desempenhar esse papel.

Apesar de a molécula da atrazina ser muito estável há meios de metabolizar esse herbicida através de reações hidrolíticas que incluem decloração, N-desalquilação e desaminação (Nájera 2001), visando à quebra dos anéis s-triazínicos, convergendo para a completa mineralização da atrazina em ácido cianúrico e, posteriormente, sua conversão em CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>.

A hidrólise refere-se à remoção do cloro presente na molécula de atrazina (Bouquard *et al.* 1997), dando origem ao metabólito hidroxitrazina (HA). As reações de N-desalquilação conduzem à remoção das cadeias laterais alquilo do herbicida, produzindo desetilatraxina (DEA), desisopropilatraxina (DIA) e desisopropil-desetilatraxina (DEDIA). Os produtos de desalquilação, assim como a atrazina, funcionam como desreguladores hormonais, podendo ainda oferecer um maior risco de contaminação das águas do subsolo devido à sua mobilidade. Desta forma, a mineralização da atrazina (sua conversão completa em CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>) é importante na biorremediação de solos comprometidos com este herbicida. Existem várias formas de mineralização da atrazina, duas delas são descritas posteriormente e estão exemplificadas nas Fig. 2 e 3. A reação de desaminação corresponde à remoção dos grupos amino, permitindo aos microorganismos utilizar o azoto dos grupos amino da molécula de atrazina (Peixoto *et al.* 2000).



**Figura 2.** Degradação de atrazina por *Pseudomonas sp.* (adaptado de ZENG *et al.* 2008).

A conversão de atrazina em ácido cianúrico pela primeira classe de bactérias, apresentadas na Fig. 2, ocorre através de três passos enzimáticos catalisados pelas enzimas AtzA (atrazina clorohidrolase), AtzB (hidroxitriazina

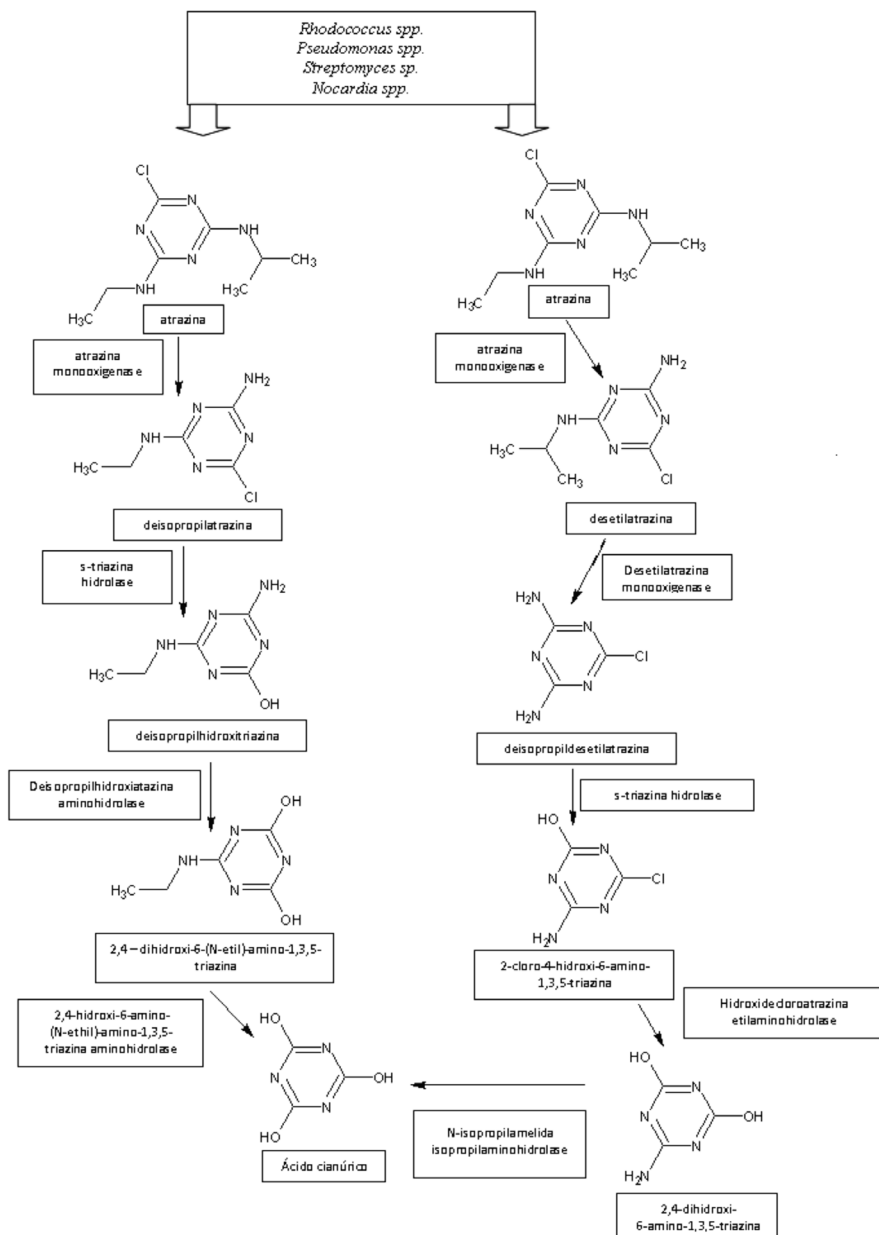


Figura 3. Degradação de atrazina por *Rhodococcus* spp. (adaptado de ZENG *et al.* 2008).

etilaminohidrolase) e AtzC (N-isopropilamelida isopropilaminohidrolase). A AtzA apresenta atividade de desalogenação, convertendo a atrazina em hidroxiatrazina, o primeiro intermédio da via de degradação. Através da remoção da cadeia lateral etilamino, reação catalisada pela enzima AtzB, a hidroxiatrazina é convertida em N-isopropilamelida. O terceiro passo enzimático é catalisado pela AtzC, que converte N-isopropilamina a ácido cianúrico que depois será metabolizado pela ação das enzimas AtzD, AtzE e AtzF que vão convertê-lo, respectivamente, à biureto, alofanato e  $\text{NH}_3$  e  $\text{CO}_2$ .

Já a segunda classe de microorganismos, apresentada na Fig. 3, inicia o processo de metabolização de atrazina através da N-desalquilação da atrazina, formando os metabólitos DIA, DEA e DEDIA. Em seguida observam-se etapas subsequentes com a ocorrência de hidrólise, visando à retirada do halogênio da molécula de atrazina, e desaminação. Após a produção de ácido cianúrico, este sofrerá completa mineralização, para formação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{NH}_3$ .

### 3. ÁREA DE ESTUDO

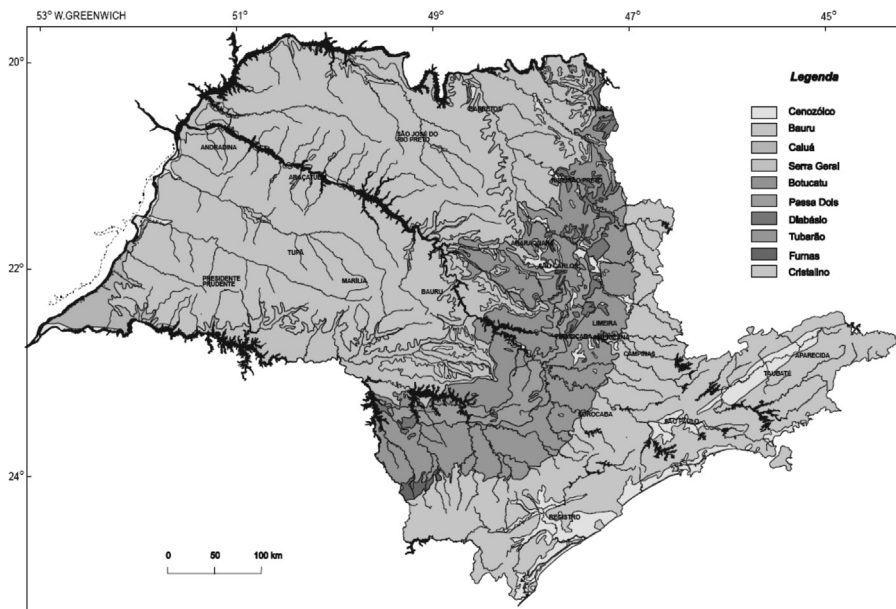
O Estado de São Paulo se localiza na borda oriental do Sistema Aquífero Guarani (SAG), inserido no contexto geológico da Bacia Sedimentar do Paraná. O SAG é uma importante fonte de abastecimento de água potável, principalmente dentro do estado de São Paulo (Gastmans e Kiang 2005), onde a concentração populacional intensifica a demanda. Em muitos municípios do estado, como é o caso de Ribeirão Preto, o abastecimento integral de água é proveniente do SAG (Gomes *et al.* 2001).

De acordo com Torres e Mezzalira (1977), grande parte do estado está inserida na Bacia do Paraná, que é a mais extensa bacia Gonduânica da América. Além disso, há áreas localizadas nas formações geológicas do Holoceno, Pleistoceno (Formação Rio Claro, Formação São Paulo e Formação Tremembé), Cretáceo (Formação Beuru, Formação Caiuá, Formação Serra Geral e Formação Botucatu e Piramboia), Permiano (Grupo Estrada Nova), Carbonífero (Grupo Tubarão), Devoniano (Formação Furnas) e Pré-cambriano (Grupo São Roque). Segundo Casarini (2002) 75 % do território do Estado de São Paulo são constituídos por rochas sedimentares, onde se formam os reservatórios naturais de águas subterrâneas. A Fig. 4 mostra o afloramento das principais unidades aquíferas no Estado de São Paulo.

Em parceria com o Instituto Geológico e o Departamento de Água e Energia Elétrica a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) publicou em 1997, o mapeamento a vulnerabilidade ao risco de poluição das águas subterrâneas, identificando seis áreas críticas (Região Metropolitana de São Paulo, Vale do Paraíba, Região Metropolitana de Campinas, Regiões de Bauru, Ribeirão Preto e Franca).

O Estado de São Paulo é responsável por mais de 60 % da produção nacional de cana-de-açúcar (UNICA 2009). De acordo com Rudorff *et al.*

(2004), as áreas de plantio de cana-de-açúcar no Estado de São Paulo, para a safra 2004/2005, atingiram 2.888.552 hectares, sendo que, as regiões administrativas de Ribeirão Preto, Franca, Campinas e Bauru apresentaram os valores mais elevados.



**Figura 4.** Principais unidades aquíferas no Estado de São Paulo (CETESB, 1997).

#### 4. CONTAMINAÇÃO POR ATRAZINA EM ÁREAS DE CULTIVO DE CANA-DE-AÇÚCAR NO ESTADO DE SÃO PAULO

Pessoa *et al.* (2003) identificaram as áreas de maior exposição ao risco de contaminação das águas subterrâneas da microbacia do córrego Espriado, área de intensa atividade de monocultivo de cana-de-açúcar e de recarga do Aquífero Guarani, utilizando o simulador *Chemical Movement Layered Soil (CMLS-94)* e o Sistema de Informações Geográficas *IDRISI*. As simulações foram realizadas para os herbicidas atrazina, diuron e tebutiuron, em suas dosagens máximas, para os distintos tipos de solo da região. Os resultados obtidos indicaram que 5,6 % de áreas com riscos de contaminação por atrazina, 3,9 % por diuron e 13,1 % por tebutiuron.

A microbacia do córrego Espriado também foi motivo de estudo de Cerdeira *et al.* (2005), que avaliaram a lixiviação da atrazina e o seu potencial poluidor de águas subterrâneas. Encontraram-se resíduos do herbicida em amostras de águas superficiais e subterrâneas. No entanto, a utilização de

um simulador computacional de lixiviação indicou que a atrazina não atinge profundidades comprometedoras para a qualidade do aquífero. O simulador funciona a partir da inserção de dados físicos do local a ser estudado e das características do pesticida. Entretanto como qualquer programa de simulação computacional deve ser validado com alguns levantamentos reais de campo, sendo usado para auxiliar e não determinar estudos.

Armas *et al.* (2005) caracterizou o uso de herbicidas em áreas de cultivo de cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí, importante manancial da região de Piracicaba, onde a atrazina constitui o principal produto utilizado no combate a ervas daninhas. Sendo assim, ficou clara a necessidade de monitoramento dos corpos hídricos, visando à manutenção da qualidade desta importante fonte de abastecimento.

A persistência de vários herbicidas, dentre eles a atrazina, foi verificada em um Latossolo Vermelho-Amarelo nas condições de cultivo de cana-de-açúcar, em Capivari, durante dois anos consecutivos por Blanco e Oliveira (1987). Os ensaios indicaram que a ordem de persistência no solo é Tebuthiuron, Diuron, Simazina, Atrazine e Ametrina.

Dada a relevância da agricultura para o Brasil e o mundo a comunidade científica e a sociedade em geral deve se mobilizar para impedir a ocorrência de práticas agrícolas incompatíveis com a preservação do meio ambiente, através do desenvolvimento de tecnologias e estratégias de remediação e minimização dos impactos decorrentes dessa atividade, e também da exigência de sua aplicação pelos responsáveis (Silva 2009).

## 5. CONCLUSÃO

O impacto do uso de pesticidas sobre a saúde humana e o meio ambiente merece atenção especial de toda a comunidade científica ao redor do planeta, particularmente nos países em desenvolvimento, onde seu uso ocorre de forma indiscriminada, resultando em níveis severos de poluição ambiental e intoxicação humana.

No que cerne a questão agrícola no país e no mundo, observa-se um paradigma de crescimento ainda muito acelerado da população mundial. Isto remete à questão da necessidade cada vez maior da produção em larga escala de insumos agrícolas que se utilizam de grandes extensões de terra, máquinas e equipamentos, e de produtos químicos que, ao mesmo tempo, irão agredir o meio ambiente e a população. Por outro lado, garantirão a produção necessária ao atendimento das exigências de consumo e bem-estar humanos.

Em vista disso, é imprescindível a busca por sustentabilidade na produção agrícola, através da integração entre agricultura e pecuária, atualização e capacitação do agricultor, incentivo à rotação de cultivos, indução a práticas de controle integrado de pragas e doenças, aumentando a participação da

adubação orgânica, utilização de sistemas agroflorestais e promoção da conservação de solos. Dessa maneira, pode-se reduzir muito os possíveis impactos ambientais gerados, garantir a proteção aos recursos ambientais, permitindo que as gerações futuras desfrutem de sua qualidade.

Entretanto, observa-se que ao longo dos anos têm sido aplicados manejos agrícolas inadequados, que conduziram a sérios danos ambientais, para os quais se tem desenvolvido técnicas visando sua reversão.

Conclui-se que, dentre as diversas tecnologias disponíveis, a de maior aplicabilidade é a biorremediação, ou seja, aplicação de microorganismos capazes de degradar a atrazina, decompondo-a em seus metabólitos e posteriormente convertendo-a à  $\text{CO}_2$  e  $\text{NH}_3$ .

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGROFIT (2009) *Ingredientes ativos*. Ministério da Agricultura, Pecuária e Desenvolvimento. Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários (Brasil). Disponível em: <[http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit\\_cons/principal\\_agrofit\\_cons](http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons)>. Acesso em: 31 Janeiro, 2010.
- Aguiar D.A.; W.F. Da Silva, B.F.T. Rudorff, Sugawara, M.A. Carvalho (2009) *Expansão da cana-de-açúcar no Estado de São Paulo: safras 2003/2004 a 2008/2009*. En: *Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto*, Natal. I.N.P.E., São José dos Campos (Brasil). *Anais*, 14: 9-16.
- Andrade J.M.F., K.M. Diniz (2007) *Impactos ambientais da agroindústria da cana-de-açúcar: subsídios para a gestão*. Monografia de Especialização, Curso de Gerenciamento Ambiental, Universidade de São Paulo, Piracicaba (Brasil). 131 pp. Disponível em: <<http://homologa.ambiente.sp.gov.br/etanolverde/saibaMais/artigos/impactosAmbientais/impactosAmbientaisAgroindustria.pdf>>. Acesso em: 12 Agosto, 2009.
- ANVISA (2008) *Reavaliação de agrotóxicos: 10 anos de proteção à população*. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Brasil). Disponível em: <[www.anvisa.gov.br/divulga/noticias/2009/020409.htm](http://www.anvisa.gov.br/divulga/noticias/2009/020409.htm)>. Acesso em: 01 Fevereiro, 2010.
- ANVISA (2009). *Toxicologia: Atrazina*. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Brasil). Disponível em: <[www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/a14.pdf](http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/a14.pdf)>. Acesso em 1 Agosto, 2009.
- Armas E.D., R.T.R. Monteiro, A.V. Amâncio, R.M.L. Correa, M.A. Guercio (2005) Uso de agrotóxicos em cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí e o risco de poluição hídrica. *Química Nova*, 28: 975-982.
- Blanco H.G., D.A. Oliveira (1987) Persistência de herbicidas em Latossolo Vermelho-Amarelo em cultura de cana-de-açúcar. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 22: 681-687.
- Bouquard C., J. Ouazzani, J. Prome, Y. Michel-Briand, P. Plesiat (1997) Dechlorination of Atrazine by a *Rhizobium* sp. Isolate. *Applied & Environmental Microbiology*, 63: 862-866.



- Boyd R.A. (2000) Herbicides and herbicide degradates in shallow groundwater and the Cedar River near a municipal well field, Cedar Rapids, Iowa. *Sci. Total Environ.*, 248: 241-253.
- Carbone G.T., G.S. Sato, R.G. Moori (2005) Logística Reversa para Embalagens de Agrotóxicos no Brasil: Uma Visão sobre Conceitos e Práticas Operacionais. En: Congresso Da Sociedade Brasileira de Economia e Sociologia Rural (SOBER), Ribeirão Preto (Brasil).. Sociedade Brasileira de Economia e Sociologia Rural. *Anais do Congresso da Sober*, 43: 1-15.
- Casarini D.C.P. (2002) Qualidade do solo, água subterrânea e vegetação. In: Encontro técnico anual da associação dos engenheiros da CETESB, São Paulo. *Anais do encontro técnico anual da associação dos engenheiros da CETESB*, São Paulo.
- Cerdeira A.L., M.C.P.Y. Pessoa, N.A.G. Dos Santos, V.L. Lanchote (2005) Lixiviação de Atrazina em solo em área de recarga do Aquífero Guarani. *Revista Brasileira de Herbicidas*, 4: 92-101.
- Cerejeira M.J., P. Viana, S. Batista, T. Pereira, E. Silva, M.J. Valério, A. Silva, M. Ferreira. A.M. Silva-Fernandes (2003) Pesticides in Portuguese surface and ground waters. *Water Res.*, 37: 1055-1063.
- CETESB. *Relatório de Qualidade das Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo* (1997) CETESB, São Paulo. 106 pp.
- CONAMA (2005). Resolução N.357, 17 Março 2005. *Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências*. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente, Conama (Brasil). 23 pp.
- CONAMA (2008). Resolução N.396, 03 Abril 2008. *Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências*. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente, Conama (Brasil). 11 pp.
- Crapez M.A.C.; A.L.N. Borges, M.G.S. Bispo, D.C. Pereira (2002) Biorremediação: Tratamento para derrames de petróleo. *Ciência Hoje*, 30: 32-37.
- Diário Oficial (1989). *Lei nº 7.802, de 11 de Julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências*. Diário 12 Julio, 1989. Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília DF (Brasil).
- Diário Oficial (1990), Decreto nº 98.816 de 11 de Janeiro de 1990. *Regulamenta a Lei nº 7.802, de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências*. 12 Janeiro 1990. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília DF (Brasil).

- Domingues M.R.; M.R. Bernardi, E.Y.S. Ono, M.A. Ono (2004) Agrotóxicos: Risco à Saúde do Trabalhador Rural. *Semina. Ciências Biológicas e da Saúde*, Londrina, Brasil, 25: 45-54.
- E.E.C. *Drinking Water Directive* (1980). No. L229/11-29. 80/778/EEC. EEC, Bruxelles.
- Farina E.M.M.Q., D. Zylbersztajn (1998) *Relatório da competitividade no Agribusiness Brasileiro, Versão Final: Sistema Agroindustrial da Cana-de-açúcar e Sistema Agroindustrial da Soja*. São Paulo: PENSA/FIA/FEA/USP, São Paulo. 411 pp.
- Garcia E.G. (2001) *Segurança e saúde no trabalho rural: a questão dos agrotóxicos*. Fundacentro, Ministério do Trabalho e Emprego, São Paulo (Brasil). 182 pp.
- Gastmans D., C.H. Kiang C.H. (2005) Avaliação da hidrogeologia e da hidroquímica do Sistema Aquífero Guarani (SAG) no Estado de Mato Grosso do Sul. *Águas Subterrâneas*, 19: 35-48.
- Gomes M.A.F., C.A. Spadotto, V.L. Lanchotte (2001). Ocorrência do herbicida Tebuthiuron na água subterrânea da microbacia do córrego Espreado, Ribeirão Preto, SP. *Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, 11: 65-76.
- Graymore M., F. Stagnitti, G. Allinson (2001). Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. *Environmental International*, 26: 483-495.
- IBGE (2006) *Produção agrícola municipal em 2005*. IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (Brasil). Disponível em <[www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia\\_visualiza.php?id\\_noticia=740](http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=740)>. Acesso em: 10 Agosto, 2009.
- Khoury A.G. (2007) *Análise de resíduos de atrazina e simazina em abacaxi no Estado de Goiás*. Dissertação Mestrado em Ecologia e Produção Sustentável, Universidade Católica de Goiás, Goiânia (Brasil). 72 pp.
- Lopes M.L.A., L. Rothschild (2008) O impacto da queima da cana de açúcar na saúde humana: produção de aromáticos, furanos e haletos de alquila. En: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia. *Anais da Sociedade Brasileira de Química*, São Paulo, 31: 187-187.
- Lopes T.A. (2005) *Inventário do Ciclo de Vida do Composto Atrazina utilizado em Culturas de Cana-de-Açúcar no Estado de São Paulo*. Em: Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp, Campinas (Brasil). 13: 648-648.
- Miranda A.C., J.C. Moreira, R. Carvalho, F. Peres (2007). Neoliberalismo, uso de agrotóxicos e a crise da soberania alimentar no Brasil. *Ciênc. Saúde Coletiva*, Rio de Janeiro, 12: 7-14.
- Marques M.N., M.B. Cotrim, M.A.F. Pires, O. Beltrame Filho (2007) Avaliação do impacto da agricultura em áreas de proteção ambiental, pertencentes à bacia hidrográfica do rio ribeira de iguape, São Paulo. *Química Nova*, 30: 1171-1178.
- Miller T.L. (2009) *The Extension Toxicology Network: Pesticide Information Profiles. Atrazine*. Oregon State University (USA). Disponível em: <<http://extoxnet.orst.edu/pips/atrazine.htm>>. Acesso em: 29 Julio, 2009.
- Nájera R.E.R. (2001) *Efecto de niveles de abono verde sobre la degradación de atrazina en un suelo agrícola no esterilizado y esterilizado*. Tese de Doutorado, Curso de Ciências, Universidade de Colima, Tecomán (México). 61 pp.

- Novais R.F., V.H. Alvarez, C.E.G.R. Schaefer (2000) *Tópicos em ciência do solo*. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa (Brasil). 1: 299-352.
- Oliveira S.M., T.C.C. Gomes (1990) Contaminação por Agrotóxico em População de Área Urbana, Petrópolis, RJ. *Cadernos de Saúde Pública*, Rio de Janeiro, 6: 18-26.
- Ortega Filho S. (2003) *O Potencial da Agroindústria Canavieira no Brasil*. USP. Disponível em: <[www.fcf.usp.br/Departamentos/FBT/HP\\_Professores/Penna/EstudoDirigido/Agroindustria\\_Canavieira.pdf](http://www.fcf.usp.br/Departamentos/FBT/HP_Professores/Penna/EstudoDirigido/Agroindustria_Canavieira.pdf)>. Acesso em: 05 Agosto, 2009.
- Pedlowski M.A., S.L. De Aquino, M. Canela, L.A. Da Silva (2006). Um Estudo sobre a Utilização de Agrotóxicos e os Riscos de Contaminação num Assentamento de Reforma Agrária no Norte Fluminense, *Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology*, 1: 185-190.
- Peixoto M.F.S.P., A. Lavorenti, J.B. Regitano, V.L. Tornisielo (2000) Degradação e formação de resíduos ligados de <sup>14</sup>C-atrazina em Latossolo Vermelho Escuro e Glei Húmico. *Scientia agricola*, Piracicaba (Brasil), 57: 147-151.
- Pessoa M.C.P.Y.; M.A.F. Gomes, M.C. Neves, A.L. Cerdeira, M.D. Souza (2003) Identificação de áreas de exposição ao risco de contaminação de águas subterrâneas por herbicidas Atrazina, Diuron e Tebutiuron. *Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, 13: 111-122.
- Piacente F.J. (2005) *Agroindústria canavieira e sistema de gestão ambiental: o caso das usinas localizadas nas bacias hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá*. Dissertação Mestrado em Desenvolvimento Econômico, Espaço e Meio Ambiente, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo. 181 pp.
- Pires F.R., C.M. Souza, A.A. Silva, S.O. Procópio, L.R. FERREIRA (2003) Fitorremediação de solos contaminados com herbicidas. *Planta Daninha*, Viçosa (Brasil), 21: 335-341.
- Rudorff B.F.T., L.M.S. Berka, A.C. Xavier, M.A. Moreira, V. Duarte, V.G.C. Rosa, Y.E. Shimabukuro (2004) *Estimativa de área plantada com cana-de-açúcar em municípios do estado de São Paulo por meio de imagens de satélites e técnicas de geoprocessamento: ano safra 2004/2005*. I.N.P.E., São José dos Campos (Brasil). 54 pp.
- Sá-Correia I. (2009). *O herbicida atrazina*. Disponível em: <[www.e-escola.pt/topico.asp?id=377](http://www.e-escola.pt/topico.asp?id=377)>. Acesso em: 30 Julio, 2009.
- Scramin S., L.A. Skorupa, I.S. Melo (2001) Utilização de plantas na remediação de solos contaminados por herbicidas. Levantamento da flora existente em áreas de cultivo de cana-de açúcar. *Biodegradação*, EMBRAPA, Jaguariúna, São Paulo (Brasil), 1: 369-371.
- Silva A.M. (2009) Carrying Capacity in agriculture & environmental significance. *Recent Patents on Food, Nutrition & Agriculture*, 2: 100-103.
- SINDAG (2008) *Anuário Estatísticos: 1999-2008*. Sindicato Nacional de Produtos para Defesa Agrícola (Brasil) Disponível em: <<http://www.sindag.com.br>>. Acesso em: 02 Febrero, 2010.

- SINDAG (2009) *Dados de mercado*. Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (Brasil). Disponível em: <<http://www.sindag.com.br>>. Acesso em: 29 Janeiro, 2010.
- Steinberg C.E.W., R. Lorenz, O.H. Spieser (1995) Effects of atrazine on swimming behavior of zebrafish, *Brachydanio rerio*. *Water Research*, 29: 981-985.
- Torres C., S. Mezzalira, S. (1977) Comportamento hidrogeológico das formações geológicas do Estado de São Paulo. *Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo*, São Paulo, 2: 5-44.
- Ueta J., N.L. Pereira, I.K. Shuama, A.L. Cerdeira (1999) Biodegradação de Herbicidas e Biorremediação: Microorganismos degradadores do herbicida atrazina. *Biotecnologia, Ciência e Movimento*, Brasil, 10: 10-13.
- UFRRJ (2009). *Riscos na Aplicação de Agrotóxicos*. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Disponível em: <[www.ufrrj.br/institutos/it/de/acidentes/agrotox.htm](http://www.ufrrj.br/institutos/it/de/acidentes/agrotox.htm)>. Acesso em: 10 Agosto, 2009.
- UNICA (2009). *Dados e cotações estatísticas*. União da Indústria de Cana-de-açúcar (Brasil) Disponível em: <[www.unica.com.br/dadosCotacao/estatistica](http://www.unica.com.br/dadosCotacao/estatistica)>. Acesso em 06: Agosto, 2009.
- USEPA (1998). *Research program description-Groundwater research*. U.S. Environmental Protection Agency, EPA/600/9-88/005. Washington D.C.
- Van Maanen J.M., M.A. De Vaan, A.W. Veldstra, W.P. Hendrix (2001) Pesticides and nitrate in groundwater and rainwater in the Province of Limburg in The Netherlands. *Environmental Monitoring Assessment*, 72: 95-114.
- Vera Y.M. (2008) *Simulação da degradação de atrazina com ozônio gerado eletroquimicamente in situ para remediação de águas subterrâneas*. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais e Metalurgia), P.U.C., Rio de Janeiro (Brasil). 125 pp.
- Vidal M.F., J.A.N. Dos Santos, M.A. Dos Santos (2006) Setor sucroalcooleiro no Nordeste brasileiro: estruturação da cadeia produtiva, produção e mercado. En: *Congresso da Sociedade Brasileira de Economia e Sociologia Rural*, 44. Fortaleza. *Anais eletrônicos da Sociedade Brasileira de Economia e Sociologia Rural*. Disponível em: <[www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Cadeia\\_produtiva\\_cana\\_Nordeste\\_000fizu2wfh02wyiv802hvm3jme55p60.pdf](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Cadeia_produtiva_cana_Nordeste_000fizu2wfh02wyiv802hvm3jme55p60.pdf)>. Acesso em: 19 Agosto, 2009.
- Zeng Y., C.L. Sweeney, S. Stephens, P. Kotharu, M. Trnbull, L. Wackett (2008) *Atrazine Pathway Map*. University of Minnesota (USA). Disponível em: <[http://umbbd.msi.umn.edu/atr/atr\\_image\\_map2.html](http://umbbd.msi.umn.edu/atr/atr_image_map2.html)>. Acesso em: 17 Agosto, 2009.

# EVALUACION DE FORMACIÓN DE PIROMORFITA EN SUELOS CONTAMINADOS CON PLOMO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS

Nair R. Souza, K. Yukimitu, E. B. Araújo y L. Caetano

UNESP, Universidade Estadual Paulista, Campus de Ilha Solteira Grupo Vidros e Cerâmicas, Departamento de Física e Química, São Paulo (Brasil). <nair@mat.feis.unesp.br>, <nair\_rod@yahoo.com.br>, <keizo@dfq.feis.unesp.br>.

**Resumen:** Este trabajo se está desarrolló con el objetivo de elaborar una metodología para evaluar la formación de piromorfita en suelo contaminado con plomo mediante la adición de fosfato monoamónico ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ). La piromorfita  $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$  es un mineral que puede formarse en los suelos que contienen iones de Pb con suficiente cantidad de radicales  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  disponibles; es el más estable entre los compuestos de Pb, insoluble en agua y estables termodinámicamente a las más adversas condiciones ambientales. La transformación propuesta reduce la disponibilidad de Pb. El propósito de este estudio fue desarrollar una metodología para cuantificar o, al menos, semi-cuantificar el crecimiento de piromorfita en suelos contaminados que fueron tratados con materiales fosfóricos El método utiliza piromorfita ( $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ) producida artificialmente por la solución acuosa  $\text{PbO}+\text{NaCl}+\text{P}_2\text{O}_5$ . Se utilizó espectroscopia infrarroja (FTIR) siguiendo el método de pastillas con KBr. Los espectros fueron realizados con diferentes cantidades de muestra (de 0,05 a 3,0 mg mezclados con 150 mg de KBr), analizándose los picos característicos de piromorfita (que se encuentran en 573 y 543  $\text{cm}^{-1}$ ). La curva de calibración se estableció mediante el cálculo del área de los picos de cada espectro. Los datos se ajustaron a una función exponencial. El análisis de los espectros de FTIR de las muestras de los suelos contaminados con Pb y tratados con  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  indicó que las muestras edáficas contaminadas con 4076 mg Pb  $\text{kg}^{-1}$  sólo inactivaron 4.2 mg Pb  $\text{kg}^{-1}$ , lo cual representa que sólo un 0,1 % de Pb del suelo disponible se transformó en piromorfita.

*Palabras clave:* Espectroscopia infrarroja, Recuperación de suelos, Contaminación con Pb.

## **Quantitative analysis of pyromorphite formation in lead-contaminated soils using infrared spectroscopy**

**Abstract:** The aim of this work is to develop a methodology for quantify the growth of the pyromorphite in lead contaminated soil and submitted to phosphate amendments. The raw materials for P was  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Hydroxypyromorphite,  $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$ , is a mineral that can be growth in soil with Pb contents and suitable quantity of  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ions available. Lead

phosphate is the most stable form of Pb in nature being insoluble in water and it not suffers the weathering. The transformations of Pb in Pyromorphite reduces it availability. The method for quantify of pyromorphite in soils after the phosphate amendment is based in construction of calibration curve using synthetic pyromorphite grown in our laboratory and infrared absorption spectroscopy. The signal reference used for quantification was centered in  $543\text{ cm}^{-1}$  and  $574\text{ cm}^{-1}$ . By analyzing the FTIR spectrum of soil contaminated samples with lead and recovered  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , it was observed that for a control sample with  $4076\text{ mg Pb kg}^{-1}$  of Pb,  $4.2\text{ mg Pb kg}^{-1}$  were poorly recovered; that represents only 0.1 % of soil available Pb was transformed into pyromorfito.

Key words: Lead, FTIR, Remediation.

## INTRODUCCIÓN

Al interés despertado en la comunidad científica por los problemas causados por la inadecuada disposición de los compuestos de metales en el medio ambiente, se añade la preocupación sobre las consecuencias que tal disposición puede causar a los ecosistemas y la salud humana (Nriagu 1984a; Abreu 1998).

La contaminación por plomo se produce principalmente por actividades de minería y fundición primaria de Pb (mineral) o secundaria (reciclado) (Nriagu 1984a; Oliveira 2003). El impacto de estas actividades puede persistir durante mucho tiempo en el medio ambiente (Gee *et al.* 1997).

Los estudios demuestran que los metales como Pb, Cr, Cu y otros, tienen escasa inestabilidad, acumulándose en la superficie de los suelos contaminados (Sherpad *et al.* 1992; Gee *et al.* 1997).

La disponibilidad de Pb en suelos contaminados puede cambiar de acuerdo a su forma mineral. En otras palabras, la forma en que el Pb se encuentra en el medio es un factor importante para controlar la disponibilidad del metal. Cuanto más baja sea la tasa de disolución, menor es la disponibilidad del metal. A pesar de la baja solubilidad y adsorción, de la naturaleza arcillosa y orgánica del suelo se produce la contaminación en las aguas subterráneas (Nriagu 1984b; Mavropoulos 2002).

Este trabajo se realizó con el objetivo de desarrollar una metodología para evaluar cuantitativamente la formación de piromorfito en suelos contaminados con Pb donde se añadió el fosfato monoamónico ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ). Se han realizado experimentaciones con adición de fertilizantes (como fuente de P) para remediar suelos contaminados con Pb (Traina 1992; Cotter-Howells 1996a, 1996b). La metodología utilizada se basa en el uso de la espectroscopia infrarroja, considerando los picos de absorción de la piromorfito (Fieldes *et al.* 1972).

La piromorfita  $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$  es un mineral que puede formarse en los suelos que contiene  $\text{Pb}^{2+}$  en presencia de radicales  $\text{H}_2\text{PO}_4$  disponibles. Esta es la forma más estable entre los compuestos de Pb, además de ser insoluble en agua y estables termodinámicamente en condiciones ambientales desfavorables, reduciendo así la disponibilidad de Pb (Cotter-Howells 1996a, 1996b).

Es importante indicar que la remediación de suelos a través de los fertilizantes fosfatados es una técnica con resultados prometedores y científicamente demostrada y que los beneficios de costo-eficiencia ayudan a suavizar este grave problema ambiental son grandes.

## MATERIAL Y MÉTODOS

El material de estudio son muestras de suelo contaminado con Pb del sector metalúrgico de la industria de pilas Acumuladores Ajax Ltda., cuyo ambiente fue escogido como campo de pruebas.

El sitio experimental es un área seleccionada de  $10 \times 10 \text{ m}^2$  donde fue adicionado el fertilizante fosfato mono amónico ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) y fue dividido en 16 unidades de  $2.5 \times 2.5 \text{ m}^2$ . Por cada unidad se determinó la cantidad de Pb presente en  $\text{mg Pb kg}^{-1}$  (parte por millón) por espectroscopía de absorción atómica (AAS) antes de la aplicación de fertilizante.

Las muestras de cada unidad se evaluaron por separado.

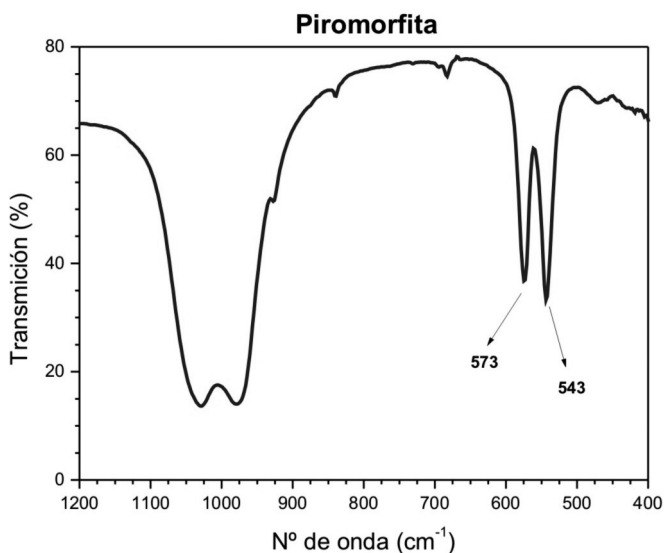
### *Proceso para evaluar cuantitativamente el crecimiento de piromorfita*

Primeramente se sintetizó piromorfita mediante solución acuosa de  $\text{PbO} + \text{NaCl} + \text{P}_2\text{O}_5$ . Tras 30 días el precipitado de esta solución se lavó, secó y observó en el microscopio para confirmar el crecimiento del mineral.

A continuación, y para obtener los datos de espectroscopía de infrarrojos (FTIR), se prepararon pastillas de KBr y se realizaron espectros con diferentes cantidades de muestras a escala crecientes. La cantidad de muestra de los espectros varió entre 0,05 a 3,00 mg de muestra y 150 mg de KBr.

Se analizaron los picos característicos de piromorfita, que se encuentran entre  $543$  y  $573 \text{ cm}^{-1}$ . En este espectro de bandas de absorción se observaron picos máximos centrados en  $543$ ,  $574$ ,  $981$  y  $1029 \text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas de absorción se asocian a vibraciones del tetraedro  $\text{PO}_4$  (Smith 1999).

La comparación de los resultados se realizó mediante las áreas de los picos de cada espectro según Fieldes *et al.* (1972). La Fig. 1 representa el espectro infrarrojo de la piromorfita sintética con los picos característicos.



**Figura 1.** Espectro infrarrojo de piromorfita sintética.

El estudio de cada espectro se desarrolló de la siguiente forma. Considerando la región del espectro que muestra los picos característicos se trazó una línea secante al máximo de los puntos de la curva en esta región y, luego, se calculó la diferencia de integración entre las dos curvas de la zona comprendida entre los picos.

Los valores obtenidos para cada concentración de piromorfita se ajustó a una función exponencial y la función inversa de la función obtenida fue la función que se utilizó para identificar la cantidad de piromorfita en los espectros de muestras de suelo enmendado con P.

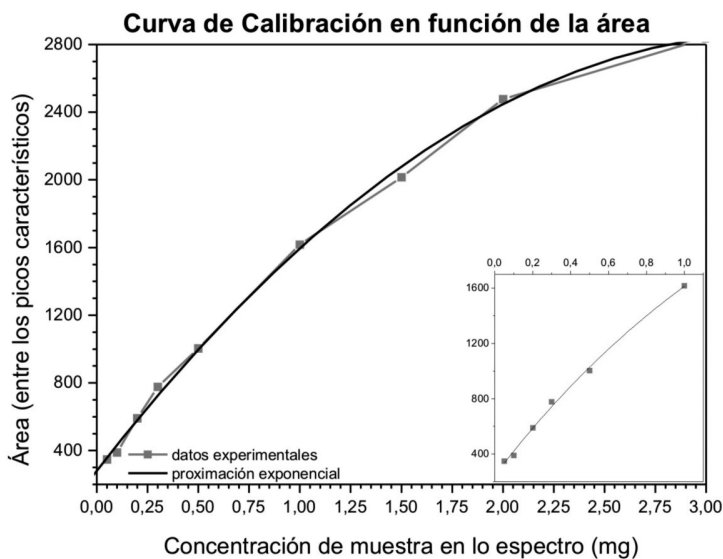
La ecuación la curva ajustada es:

$$XA = - \left( \ln \left( \frac{Y - 3470,66}{- 3224,69} \right) * 1,8 \right) \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde: Xi es la concentración (mg) de piromorfita en el espectro e Y la área entre los picos.

La Fig. 2 muestra la curva de los datos obtenidos para los espectros de piromorfita sintéticos entre los valores 0 a 1,0 mg.





**Figura 2.** Curva de ajuste de los datos obtenidos mediante el cálculo del área.

### Preparación de las muestras de suelo

El suelo se secó en estufa a 100 °C para eliminar la humedad. Tras este proceso la muestra se pasó por un tamiz de 1 mm de abertura con la intención de eliminar los residuos de las plantas y granos más grandes. Cada una de las muestras se homogeneizó en una batidora eléctrica durante 20 min.

Para la separación por densidad se tomó 50,00 g de cada muestra y se añadieron a 150 mL de bromoformo ( $\text{CHBr}_3$ ). Esta solución fue tratada con ultrasonidos durante 12 min para separar bien los granos y luego se colocó en frascos separación por precipitación de los componentes más densos; durante 7 días se fueron recolectando muestras a intervalos de 4 h. Cada muestra tomada se lavó y secó en estufa a 100 °C. Las muestras obtenidas se pasaron por imanes para la separación magnética (es conveniente mencionar que la pirormfita no es un mineral magnético).

El material seleccionado se observó en microscopio óptico (marca Jevanal) con una resolución 640x480 pixels. A continuación 1,0 mg de muestra se mezcló con 150 mg de KBr y dejó a temperatura ambiente hasta la realización de la espectroscopía infrarroja (espectrómetro *Nicolet*, serie *Nexus*). Los espectros fueron evaluados aplicando la función definida en la ecuación 1.

La Fig. 3 muestra la imagen obtenida por microscopía óptica de piro-morfita sintética.



**Figura 3.** Imagen de piromorfita sintética.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

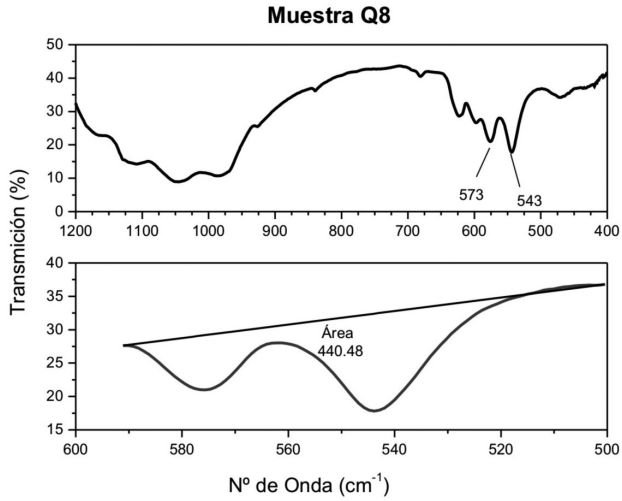
Según los datos obtenidos por la AAS la concentración de Pb en el suelo fue de 1663, 4076 y 948 mg Pb kg<sup>-1</sup> en las muestras Q<sub>7</sub>, Q<sub>8</sub> y Q<sub>10</sub> (respectivamente; Tabla 1).

La Fig. 4 presenta el espectro infrarrojo de la muestra Q<sub>8</sub>, destacando la región de interés (calculándose la medida del área). Usando la ecuación 1 (reemplazando Y por la medida de el área) se obtuvo la concentración de piromorfita en mg en el espectro dado (Tabla 1).

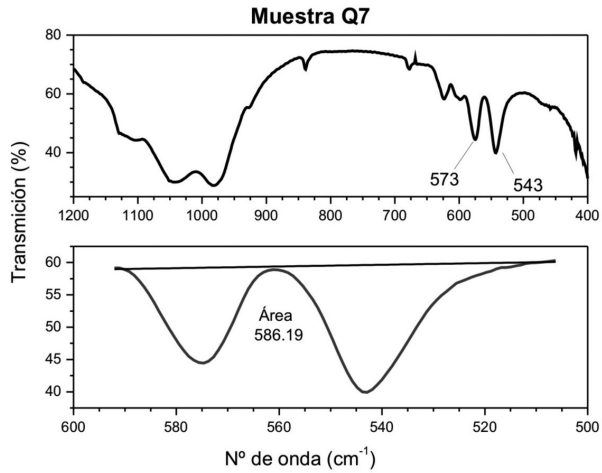
**Tabla 1.** Resultados de las muestras estudiadas.

Muestras	Muestra inicial de suelo (g)	Concentración de Pb edáfico (mg Pb kg <sup>-1</sup> )	Areas (ua)	Concentración piromorfita en muestras edáficas (mg)	Concentración de piromorfita (mg Piromorfita kg <sup>-1</sup> )	Piromorfita/Pb "Eficacia de la remediación" (%)
Q <sub>7</sub>	50,00	1663	586,2	0,07	1,4	0,08
Q <sub>8</sub>	50,00	4076	440,5	0,21	4,2	0,1
Q <sub>10</sub>	50,00	948	333,1	0,05	1,0	0,1

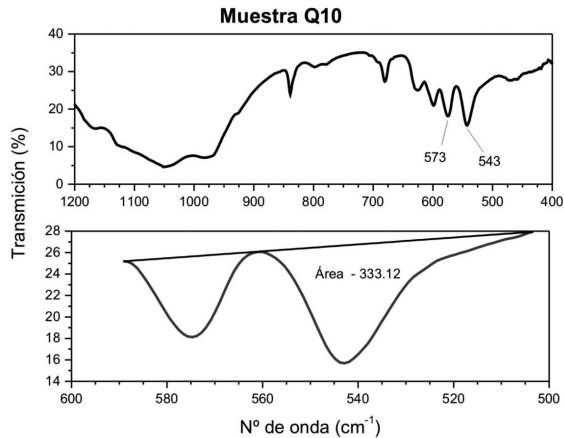
Las Fig. 5 y 6 presentan los espectros de las muestras Q<sub>7</sub> y Q<sub>10</sub>, respectivamente. El área fue 586.19 ua en Q<sub>7</sub> y 333.12 ua en Q<sub>10</sub>.



**Figura 4.** Espectro de infrarrojos de la muestra Q<sub>8</sub>.



**Figura 5.** Espectro de infrarrojos de la muestra Q<sub>7</sub>.

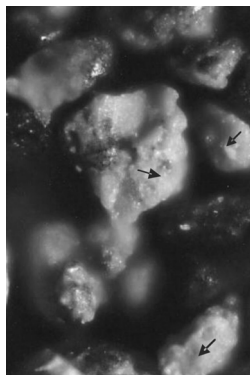


**Figura 6.** Espectro de infrarrojo de la muestra Q<sub>10</sub>.

La concentración de piromorfita se calculó según la ecuación 1, donde se usó la área de los picos de piromorfita en la muestra obteniendo por la ecuación la concentración, en mg, procurada. Considerando la cantidad inicial (ayer los procedimientos de separación) de muestra (50 g) y haciendo la relación mg de piromorfita/cantidad de muestra inicial (kg) se obtuvieron la concentración de muestra de suelo en ppm (mg kg<sup>-1</sup>; Tabla 1).

Comparando las concentraciones de Pb con las de piromorfita en las muestras de suelos se tiene la relación de metal mineralizado (Tabla 1).

En la Fig. 7 se visualiza la formación de piromorfita en el suelo. Esta imagen fue obtenida después de los procesos de separación magnética y densidad. Es interesante observar el crecimiento de los cristales de mineral que encapsulan los granos, lo cual es importante, dado que los compuestos de Pb, rodeados de piromorfita, son inmobilizados e inactivados. Se requieren posteriores investigaciones en este sentido.



**Figura 7.** Formación de piromorfita.

## CONCLUSIONES

La recuperación o remediación de suelos *in situ* suele presentar complicaciones dado que el suelo es un ambiente complejo. Sin embargo, este estudio se presenta datos de seguimiento de remediación de suelos mediante el uso de un material fosfórico que, en comparación con otros métodos de recuperación de suelos contaminados con metales pesados, presenta la ventaja en relación con otros por su bajo costo.

Además, el método tiene la ventaja, con la ayuda de la espectroscopía infrarroja, de presentar datos cuantitativos de formación y crecimiento de piromorfita en suelos contaminados con Pb.

*Agradecimientos:* Los autores agradecen a Capes, FAPESP, FUNDUNESP y Acumuladores Ajax Ltda. el soporte financiero.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abreu C.A., M.F. Abreu y J. Andrade. 1998. J. Distribuição no perfil de solo avaliada pelas soluções de DTPA e Mehlich-3. *Revista Bragantina*, 57: 185-192 (Campinas, Brasil).
- Agency for toxic substances and disease registry. 1993. *ATSDR. Toxicological profile for lead*. ATSDR, Atlanta (USA). 307 pp.
- Agency for toxic substances and disease registry. 1997. *Toxicological profile for cadmium*. ATSDR, Atlanta (USA). 347 pp.
- Cotter-Howells J. 1996a. Lead Phosphate formation in soils. *Environmental Pollution*, 93: 9-16.
- Cotter-Howells J. 1996b. Remediation of contaminated land by formation of heavy metal phosphates. *Applied Geochemistry*, 11: 335-342.
- Fieldes M., R.J. Furkert y N. Wells. 1972. Rapid determination of constituents of whole soils using infrared absorption. *New Zealand Journal of Science*, 15: 615-627.
- Gee C, A.H. Ramsey, J. Maskall y E.I. Thorton. 1997 Mineralogy and weathering process in historical smelting slangs and their effect on the mobilization of lead. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 58: 249-257.
- Mavropoulos E. 2002. Studies on the Mechanisms of Lead Immobilization by Hydroxypapatite, *Environment Science Technology*, 36:1625-1629.
- Nriagu J.O. 1984a. *Formation Phosphate Minerals in Human Tissues*. En: J.O. Nriagu y J.B. Moore. *Phosphate minerals*. Springer Verlag, Londres. Cap. 12: 351-385.
- Nriagu J.O. 1984b. *Formation and stability of base metal and Stability in the environment*. En: J.O. Nriagu y J.B. Moore. *Phosphate minerals*. Springer Verlag, Londres. Cap. 10: 318-329.

- Oliveira R.C. 2003. *Avaliação do Movimento de Cádmio, Chumbo e Zinco em Solo Tratado com Resíduo-Calcário*. Tesis de Maestría. *Universidade Federal de Lavras*, Lavras, Minas Geraes (Brasil). 85 pp.
- Sheppard M.I. y D.H. Thibault. 1992. Desorption and extraction of selected heavy metal from soils. *Soil Science Society of America Journal*, 56: 415-423.
- Smith B. 1999. *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*, CRC Press, Boca Raton (Florida, USA).
- Traina S.J. y V. Laperche. 1999. Constraint bioavailability in soils, sediments, and aquatic environments. *Proceeding National Academic Science of the State of America*, Washington, 96: 3365-3371.