



UNIVERSIDAD
DE PIURA

REPOSITORIO INSTITUCIONAL
PIRHUA

APLICACIÓN DE LA EXTRACCIÓN CON AGUA REGIA PARA ANALIZAR ELEMENTOS TRAZA EN SUELOS CONTAMINADOS

Jean Salazar-Oliva

Piura, febrero de 2019

FACULTAD DE INGENIERÍA

Área Departamental de Ingeniería Industrial y de Sistemas

Salazar, J. (2019). *Aplicación de la extracción con agua regia para analizar elementos traza en suelos contaminados* (Tesis para optar el título de Ingeniero Industrial y de Sistemas). Universidad de Piura. Facultad de Ingeniería. Programa Académico de Ingeniería Industrial y de Sistemas. Piura, Perú.



Esta obra está bajo una licencia

[Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivar 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

[Repositorio institucional PIRHUA – Universidad de Piura](https://repositorio.institucional.pirhua.edu.pe/)

UNIVERSIDAD DE PIURA
FACULTAD DE INGENIERÍA



**Aplicación de la extracción con agua regia para analizar elementos traza en
suelos contaminados**

Tesis para optar el Título de Ingeniero en
Ingeniería Industrial y de Sistemas

Jean Pierre Salazar Oliva

Asesor: Dr. Ing. José Luis Barranzuela Queneche

Piura, febrero 2019

A mis padres, con amor.

Prólogo

El departamento de Piura se encuentra actualmente en pleno desarrollo económico, y entre sus principales actividades económicas están la manufactura, el comercio, la minería, la pesca y la actividad agropecuaria, destacando la industria del petróleo y la agroindustria, siendo la minería y la extracción de petróleo aquellas que degradan en mayor proporción los recursos hídricos, geológicos, biológicos, atmosféricos y socio-económicos, cuando no se realizan adecuadamente.

La mayor cantidad de recursos mineros del departamento de Piura, se localizan en zonas de pobreza extrema en las que destacan las provincias de Huancabamba y Ayabaca. Según fuentes del Ministerio de Energía y Minas (MINEM), más de diez mil mineros informales ejercen esta ilegal y peligrosa actividad, principalmente en las localidades de Paimas, Suyo y Sapillica, distritos que conforman la Provincia de Ayabaca; así como en Las Lomas y Tambogrande, distritos que conforman la Provincia de Piura (La República, 2016). En estos sitios el negocio de la minería informal se mueve así: los mineros extraen oro del subsuelo y luego lo venden a acopiadoras. Estas lo procesan en sus fábricas o lo llevan a Nazca (Ica). Algunos mineros procesan por su cuenta el material que contiene oro en quimbaletes y canchas. Para ello usan mercurio y cianuro, que les permite separar el metal precioso de la tierra pero que es altamente contaminante para la salud. Los relaves también son vendidos a acopiadoras. De la mano está la prostitución y la violencia (que afecta a mujeres y niñas), el trabajo infantil y el riesgo laboral, ya que la minería informal no cuenta ni con las mínimas medidas de seguridad (Irigoyen, 2015).

La minería informal afecta directamente a las comunidades asentadas a lo largo de las cuencas, cuyos acuíferos están potencialmente contaminados; a la agricultura y el ganado debido a los contaminantes arrojados a las aguas de ríos y quebradas, además de afectar extensas áreas del bosque seco y toda su biodiversidad. Para medir el impacto de esta contaminación es necesario conocer los elementos contaminantes y sus concentraciones; sin embargo, no se cuenta con esta información en casi todas las cuencas de la región.

En 1997 un grupo de investigadores de UDEP y la Universidad de Barcelona publicaron el artículo científico *“Arsenic and Heavy metal contamination of soil and vegetation around a copper mine in Northern Peru”* en el cual se determinó la calidad del suelo de una ex-mina de cobre mediante el análisis de elementos traza, utilizando la Norma Internacional ISO 11466:1995. Esta información previa es el punto de partida de la presente investigación, que pretende, mediante la adecuación de la norma UNE 77322 (equivalente a la norma anteriormente mencionada), extraer y cuantificar los elementos traza de muestras procedentes de la misma zona.

Resumen

El objetivo de esta investigación es verificar la aplicación del método analítico de extracción con agua regia descrito en la norma española UNE 77322 para la determinación de elementos traza en suelos contaminados.

Se analizaron cinco muestras de suelo procedentes de los alrededores de una ex-mina de la provincia de Huancabamba. Los resultados de los análisis físico-químicos, revelan que estas muestras se clasifican como suelos franco-arenosos, cuyo pH va de neutro a fuertemente ácido, con buena capacidad de intercambio iónico y elevado contenido de materia orgánica.

Para el proceso de extracción de elementos traza se aplicaron los procedimientos estandarizados en la norma UNE 77322, y, para la cuantificación de estos elementos se utilizó el espectrofotómetro de absorción atómica del Laboratorio de Química.

Los resultados obtenidos en la presente investigación, fueron comparados con los resultados publicados en el artículo científico de 1997 "*Arsenic and Heavy metal contamination of soil and vegetation around a copper mine in Northern Peru*", investigación realizada en la misma zona de estudio; concluyendo que existe una ligera disminución de la concentración de los siguientes elementos traza: Al, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn, pero una considerable disminución de la concentración de Cd.

Índice general

Introducción	1
Capítulo 1: Aspectos Generales	3
1.1. Metales pesados y elementos traza	3
1.2. Elementos traza en suelos	4
1.3. Fuentes antropogénicas de elementos traza	5
1.3.1. Actividades agrícolas.....	7
1.3.1.1. Fertilizantes	7
1.3.1.2. Pesticidas	8
1.3.1.3. Riego con aguas residuales.....	9
1.3.1.4. Biosólidos	10
1.3.2. Actividades industriales	10
1.3.2.1. Minería.....	10
1.3.2.2. Minería en el Perú.....	12
1.3.3. Generación de energía	16
1.3.3.1. Combustión de carbón y petróleo	16
1.3.4. Fuentes urbanas de contaminación.....	17
1.3.4.1. Eliminación de residuos urbanos	17
1.3.4.2. Transporte	17
1.4. Elementos traza a analizar	18
1.4.1. Aluminio.....	18
1.4.2. Cadmio	20
1.4.3. Cobre	21
1.4.4. Hierro.....	23
1.4.5. Manganeso.....	25
1.4.6. Plomo.....	27
1.4.7. Zinc.....	28
Capítulo 2: Muestreo y método analítico	31
2.1. Muestreo	31
2.2. Técnicas para el análisis de elementos traza	32
2.2.1. La espectrometría de absorción atómica	33
2.2.1.1. Espectrometría de absorción atómica de llama	33
2.2.1.2. Espectrometría de absorción atómica de horno de grafito	34
2.2.2. Espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente.....	35

2.2.3. Espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente	36
2.2.4. Espectrometría de fluorescencia de rayos X	36
2.3. Reactivos, materiales de laboratorio y método analítico	37
2.3.1. Reactivos	37
2.3.2. Material de laboratorio	38
2.3.3. Método analítico.....	38
2.4. Adecuación de la norma española UNE 77322	38
2.4.1. Introducción y fundamento	38
2.4.2. Procedimiento	39
Capítulo 3: Desarrollo experimental	41
3.1. Preparación de las muestras.....	41
3.1.1. Determinación del pH y la conductividad eléctrica	42
3.1.2. Determinación de la materia orgánica y carbono orgánico.....	45
3.1.3. Determinación de la textura	46
3.2. Digestión de las muestras.....	47
3.3. Análisis por espectrometría por absorción atómica (AAS).....	48
Capítulo 4: Discusión de resultados.....	51
Conclusiones	55
Recomendaciones	57
Referencias bibliográficas.....	59
Anexo	63
Anexo A: <i>Arsenic and Heavy metal contamination of soil and vegetation around a copper mine in Northern Peru (Bech, et al., 1997)</i>.....	65

Índice de tablas

Tabla 1. Fuentes y usos antropogénicos de elementos.	6
Tabla 2. Exportaciones nacionales (millones de US\$) periodo 2012-2016.	13
Tabla 3. Variación porcentual de la producción minero metálica (2012-2016).	13
Tabla 4. Producción minero metálica nacional. Periodo 2012-2016.	14
Tabla 5. Principales productos no metálicos (% según tonelaje) 2016.	15
Tabla 6. Información básica del aluminio.	19
Tabla 7. Información básica del cadmio.	20
Tabla 8. Información básica del cobre.	22
Tabla 9. Información básica del hierro.	24
Tabla 10. Información básica del manganeso.	25
Tabla 11. Información básica del plomo.	27
Tabla 12. Información básica del zinc.	29
Tabla 13. Clasificación del agua de acuerdo a sus características físico-químicas.	38
Tabla 14. Condiciones estándar para la lectura de cada elemento.	49
Tabla 15. Resultados de los análisis físico-químicos de las muestras de suelos.	51
Tabla 16. Concentraciones promedio de los elementos traza, en ppm y en porcentaje, de las muestras de suelos.	51
Tabla 17. Concentraciones promedio de los elementos traza, en ppm y en porcentaje, reportadas en la publicación de 1997.	52

Índice de figuras

Figura 1. Contaminación antropogénica del sistema suelo-planta-animal.	6
Figura 2. Aplicación de fertilizantes.	8
Figura 3. Aplicación de pesticidas.	8
Figura 4. Uso de aguas residuales para riego.	9
Figura 5. Aplicación de biosólidos.	10
Figura 6. Minería a cielo abierto en Piura.	11
Figura 7. Relaves mineros del cerro El Toro, Huamachuco, La Libertad.	11
Figura 8. Fundición pirometalúrgica del cobre.	12
Figura 9. Porcentaje de los principales minerales extraídos en Perú.	14
Figura 10. Porcentaje de los principales minerales no metálicos extraídos en Perú.	15
Figura 11. Combustión de combustibles fósiles.	16
Figura 12. Residuos sólidos urbanos.	17
Figura 13. Contaminación por gases de escape.	18
Figura 14. Zona de muestreo.	31
Figura 15. Muestreo y codificación de muestras de plantas y suelos.	32
Figura 16. Espectrómetro de absorción atómica de llama.	34
Figura 17. Espectrómetro de absorción atómica de horno de grafito.	35
Figura 18. Espectrómetro de emisión atómica por plasma acoplada inductivamente.	35
Figura 19. Espectrómetro de masas con plasma acoplado inductivamente.	36
Figura 20. Digestión de la muestra T1.	39
Figura 21. Ebullición de la muestra T1.	40
Figura 22. Filtración y obtención del extracto de la muestra T1.	40
Figura 23. Muestra representativa T4.	41
Figura 24. Muestra molida y tamizada.	42
Figura 25. Reducción de la muestra T5 por el método de cuarteo.	42
Figura 26. Saturación de muestra con agua desionizada.	44
Figura 27. Medidor de pH WTW 3210.	44
Figura 28. Electrodo WTW Sentix 41.	44
Figura 29. Conductímetro WTW Cond 3210.	45
Figura 30. Electrodo WTW TetraCon 325.	45
Figura 31. Titulación del dicromato de potasio.	46
Figura 32. Equipo para el análisis de la textura.	47
Figura 33. Espectrofotómetro Perkin-Elmer 1100B.	48
Figura 34. Diagrama comparativo entre los resultados obtenidos en 1997 y la presente investigación.	54

Introducción

La presente investigación pretende analizar los elementos traza contenidos en cinco muestras de suelos contaminados, procedentes de una ex-mina de Huancabamba, con la aplicación del método analítico de extracción con agua regia descrito en la norma española UNE 77322; para lograrlo, este trabajo se ha diseñado en cuatro capítulos.

El capítulo 1 desarrolla los aspectos generales de la investigación, donde se definen los metales pesados, los elementos traza y los suelos; luego se detallan las fuentes antropogénicas de los elementos traza en las actividades agrícolas e industriales, en la generación de energía, así como en fuentes urbanas de contaminación. Para finalizar, se estudian los elementos traza a analizar.

El capítulo 2 presenta el método analítico que inicia con el muestreo y las técnicas utilizadas para el análisis de los elementos traza. Después, detalla los reactivos, los materiales de laboratorio y el método analítico a utilizar, así como la adecuación de la norma española UNE 77322.

El capítulo 3 se centra en el desarrollo experimental, que consta de tres etapas: la preparación de las muestras, otras determinaciones físico-químicas de caracterización de suelos como pH, conductividad eléctrica, materia orgánica, carbono orgánico, y textura; y, finalmente, la digestión con agua regia descrito en la norma española UNE 77322 y el análisis por espectrofotometría de absorción atómica.

El capítulo 4, referido a la discusión de resultados, presenta los resultados de los análisis físico-químicos y las concentraciones promedio de los elementos traza extraídos mediante la digestión con agua regia; luego, compara los resultados obtenidos con la información del artículo científico del año 1997 que se presenta en esta investigación como información previa.

Finalmente se presentan las conclusiones, recomendaciones y los anexos.

Capítulo 1

Aspectos generales

1.1. Metales pesados y elementos traza

A lo largo del tiempo se ha utilizado el término metales pesados para clasificar a todos aquellos elementos químicos (metales y metaloides) que presentan diversas propiedades físico-químicas tales como, peso atómico mayor que el hierro, de número atómico superior a 20 o de peso específico mayor a 5 g/cm^3 , excluyendo así, generalmente a los metales alcalinos y alcalinotérreos. Sin embargo, estos parámetros no se encuentran directamente relacionados con la toxicidad del elemento y puesto que, el término metales pesados carece de bases terminológicas o científicas sólidas, resulta impreciso. Por tal motivo, hasta la fecha no ha sido definido por ningún organismo autorizado como la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (Duffus, 2002), más conocida por sus siglas en inglés IUPAC.

Por otro lado, Tiller (1989) explica que este impreciso término se utiliza comúnmente en la literatura científica y proporciona un término general para los metales clasificados como contaminantes ambientales o ecotóxicos.

Como consecuencia de esto, profesionales involucrados en el análisis de suelos contaminados, emplean erróneamente el término “metales pesados” como punto de apoyo para analizar la toxicidad y el impacto que ocasionan los metales y metaloides en la calidad de la tierra, debido a que el uso de este término, implicaría la exclusión de metales que no presenten las características físico-químicas anteriormente indicadas y que en altas concentraciones llegan a ser contaminantes, como el vanadio (V), manganeso (Mn), cromo (Cr) y a otros no metales como flúor (F) y fósforo (P). Por esta razón, en lo que en contaminación se trata, se recomienda el uso del término elementos traza (Tiller, 1989).

Otro término ampliamente utilizado por la literatura científica es el de “elemento traza”, el cual está relacionado a su presencia en la corteza terrestre (suelos y plantas) en muy bajas concentraciones o concentraciones traza. Los elementos traza incluyen “metales pesados” y también, metales y no metales que no cumplen puntualmente con los parámetros físico-químicos (peso específico, peso atómico o número atómico) que los define como metales pesados y que no necesariamente están relacionados con problemas ambientales.

La geoquímica emplea este término para referirse a aquellos elementos que se encuentran en rocas y suelos, en concentraciones menores a 1000 mg/kg ($< 1000 \text{ ppm}$). Sin embargo, las ciencias biológicas aplican este término para aquellos elementos que se

presentan en la materia seca de los organismos vivos, en concentraciones usualmente menores a 100 mg/kg (< 100 ppm) (Kabata-Pendias, 2011).

Muchos de los elementos considerados metales pesados, tales como el cobre (Cu), zinc (Zn), hierro (Fe), magnesio (Mg), manganeso (Mn), cobalto (Co), molibdeno (Mo), cromo (Cr) y níquel (Ni) se les denomina metales esenciales por su importancia para el crecimiento y desarrollo de los seres humanos, animales, plantas y suelos agrícolas, aunque si se superan los umbrales de toxicidad, pueden conducir a la inhibición de las funciones biológicas de los organismos, causando incluso la muerte (Alloway, 2013).

En cambio, elementos como aluminio (Al), antimonio (Sb), arsénico (As), bario (Ba), berilio (Be), bismuto (Bi), cadmio (Cd), galio (Ga), germanio (Ge), oro (Au), indio (In), plomo (Pb), litio (Li), mercurio (Hg), platino (Pt), plata (Ag), estroncio (Sr), telurio (Te), talio (Tl), estaño (Sn), titanio (Ti), vanadio (V) y uranio (U) que no presentan funciones biológicas establecidas, se les considera como metales no esenciales (Tchounwou, Yedjou, Patlolla, & Sutton, 2012).

1.2. Elementos traza en suelos

Generalmente, se define el suelo como la capa superior de la corteza terrestre, el cual es producido por la meteorización¹ química, mecánica y biológica de las rocas, originado por la interacción de la atmósfera, hidrosfera y biosfera. No obstante, desde el punto de vista de la química, los suelos son sistemas biogeoquímicos abiertos, que contienen sólidos, líquidos y gases. Se les denomina sistema abierto, debido a que los suelos intercambian materia y energía con la atmósfera, la biosfera y la hidrosfera. Estos flujos de materia y energía son muy variables en el tiempo y el espacio, pero esenciales ya que causan el desarrollo de perfiles de suelo y rigen los estándares de calidad del suelo (Sposito, 2008).

El suelo cumple las siguientes funciones:

- Reactor natural: Elemento filtrante, amortiguador y transformador. Tiene la propiedad de retener sustancias mecánicamente o fijarlas por adsorción, contribuyendo a la protección de aguas subterráneas y superficiales contra la penetración de agentes nocivos.
- Hábitat de organismos y reserva genética: Constituye, junto con el agua, el aire y la luz solar, el fundamento de la vida en los ecosistemas terrestres. Alberga una gran diversidad de organismos y microorganismos.
- Soporte físico de infraestructura: Por sus características físicas, químicas y mecánicas, el suelo posee propiedades de soporte para el desarrollo de actividades forestales, recreativas y agropecuarias, además de socioeconómicas como vivienda, industria y carreteras, entre otras.
- Fuente de materiales no renovables: Yacimiento de materias primas, como minerales no metálicos de interés para la construcción (piedra, mármol, caliza, yeso, arena), minerales metálicos (blenda, galena, siderita, pirita) y combustibles fósiles como el petróleo (Volke, 2005).

¹ Se llama meteorización a la desintegración y descomposición de una roca en la superficie de la tierra, como resultado de la exposición a agentes atmosféricos y con participación de agentes biológicos. (Definición ABC, 2018)

La presencia de los elementos traza en el suelo y, por ende, su comportamiento y biodisponibilidad, depende significativamente de los siguientes orígenes: litogénicos, pedogénicos y antropogénicos. Los elementos litogénicos son aquellos propios de la litósfera, innato de los materiales predecesores o roca madre del mismo elemento. Los elementos pedogénicos son también de origen litogénicos que han sido alterados por los procesos de meteorización. Los elementos antropogénicos, en cambio, son resultados directos o indirectos de las actividades del hombre en los suelos. Kabata-Pendias (2011) afirma que varios hallazgos recientes han indicado claramente que, independientemente de las formas de los metales antropogénicos en los suelos, su biodisponibilidad es significativamente mayor que los de origen pedogénicos. Por lo tanto, es muy probable que bajo condiciones similares del suelo, los elementos litogénicos y pedogénicos serán menos móviles y menos biodisponibles que los elementos antropogénicos (Kabata-Pendias, 2011).

Los procesos pedogénicos como alcalinización, aluminización, laterización, procesos hidromórficos, entre otros, controlan la distribución y el comportamiento de los elementos traza en los distintos perfiles del suelo relacionándose así, con la formación de varias especies de elementos. Los parámetros fundamentales del suelo que rigen la movilidad de los elementos traza provocada por los procesos pedogénicos son: valores de pH, potencial redox (Eh), textura, mineralogía de arcillas, materia orgánica, carbonatos, óxidos e hidróxidos de Fe, Mn y Al, y salinidad. Los efectos del pH sobre la solubilidad de los elementos traza, son significativos, sin embargo, los potenciales redox también tienen un efecto significativo en el comportamiento de algunos metales, en particular de Co, Cr, Fe y Mn (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

1.3. Fuentes antropogénicas de elementos traza

El descubrimiento de los metales, su extracción y transformación, mediante la metalurgia, fueron los acontecimientos más influyentes en el desarrollo de la humanidad, marcando así, el fin de la Edad de Piedra y dando el inicio a la Edad de los Metales. Estos acontecimientos permitieron al hombre poder fabricar herramientas, armas, adornos, etc. mediante procedimientos empíricos, sin conocimiento de los efectos nocivos que puede traer la extracción y transformación de los metales al ambiente.

Debido a las políticas orientadas a la producción en el siglo XX, se registró un significativo aumento en la emisión de elementos traza al ambiente, originadas principalmente por la explotación de las tierras para la extracción de minerales, la industria manufacturera y la eliminación de desechos, dando como resultado la acumulación de grandes cantidades de elementos traza en los suelos (Hooda, 2010).

Los elementos traza liberados al ambiente provienen de una amplia variedad de fuentes antropogénicas tales como la industria, la agricultura, la generación de energía y la urbana. Estas actividades son fuentes significativas de contaminación, pues generan grandes cantidades de residuos contaminantes que contienen elevadas concentraciones de elementos traza, de los cuales paulatinamente se incrementa su disponibilidad degradando significativamente al ambiente, y en particular a los suelos (Domínguez, 2009).

La Figura 1 representa un esquema del proceso de contaminación antropogénica.

En la Tabla 1 se resume la variedad de usos y fuentes antropogénicas de ciertos elementos traza, a través de los cuales pueden ser introducidos en el medio ambiente.

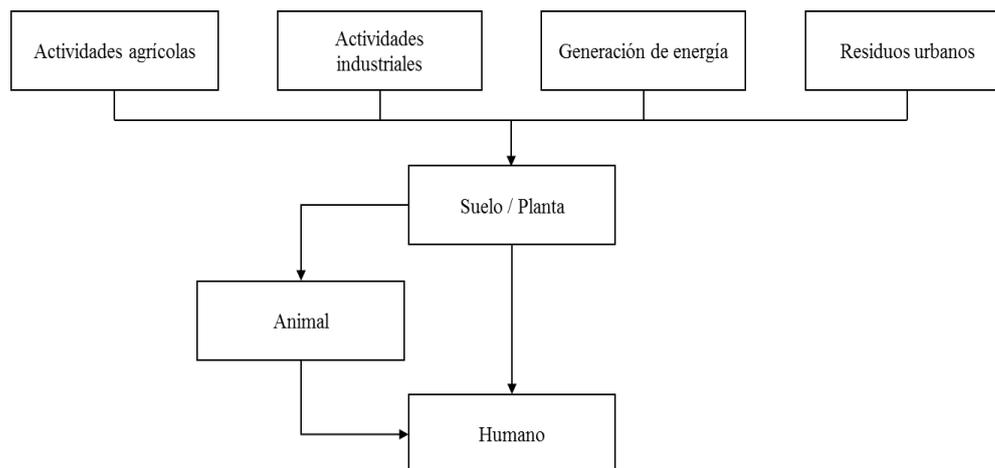


Figura 1. Contaminación antropogénica del sistema suelo-planta-animal.
Fuente: Elaboración propia.

Tabla 1. Fuentes y usos antropogénicos de elementos.

Elemento	Fuentes / Usos antropogénicos
As	Aditivos para la alimentación animal, conservantes para madera (arseniato de cobre cromatado), vidrios especiales, cerámicas, pesticidas, insecticidas, herbicidas, fungicidas, rodenticidas, algicidas, desinfectante de ovejas, componentes electrónicos (semiconductores de arseniuro de galio, circuitos integrados, diodos, detectores infrarrojos, láseres), fundiciones no ferrosas, metalurgia, generación eléctrica a base de carbón y geotermia, textil y curtido, pigmentos y pinturas anti-incrustantes (<i>antifouling</i>), filtros de luz, fuegos artificiales, medicina veterinaria.
Be	Aleación (con Cu), aisladores eléctricos en transistores de potencia, deflectores de neutrones en el moderador de reactores nucleares.
Cd	Baterías de Ni/Cd, pigmentos, recubrimientos de metal anticorrosivo, estabilizadores de plástico, aleaciones, combustión de carbón, absorbentes de neutrones en reactores nucleares.
Co	Metalurgia (en superaleaciones), cerámica, vidrios, pinturas.
Cr	Fabricación de ferroaleaciones (aceros especiales), galvanoplastia, pigmentos, curtición de textiles y cuero, pasivación de corrosión de circuitos de refrigeración, tratamiento de madera, almacenamiento de audio, video y datos
Cu	Buen conductor de calor y electricidad, tuberías de agua, cubiertas, utensilios de cocina, productos químicos y equipos farmacéuticos, pigmentos, aleaciones.
Fe	Hierro fundido, hierro forjado, acero, aleaciones, construcción, transporte, fabricación de maquinaria.
Hg	Extracción de metales por amalgamación, cátodo móvil en la celda cloro alcalina para la producción de NaCl y Cl ₂ a partir de salmuera, aparatos eléctricos y de medición, fungicidas, catalizadores, productos farmacéuticos, obturaciones dentales, instrumentos científicos, rectificadores, osciladores, electrodos, lámparas de vapor de mercurio, tubos de rayos X, soldaduras.
Mn	Producción de aceros de ferromanganeso, dióxido de manganeso electrolítico para uso en baterías, aleaciones, catalizadores, fungicidas, agentes anticongelantes, pigmentos, secadores, conservantes de madera, barras de soldadura de revestimiento.
Mo	Elemento de aleación en acero, hierros fundidos, metales no ferrosos, catalizadores, colorantes, lubricantes, inhibidores de corrosión, retardantes de llama, supresores de humo, galvanoplastia.
Ni	Como aleación en la industria de los aceros, galvanoplastia, baterías de Ni/Cd, soldadura por arco eléctrico, varillas, pigmentos para pinturas y cerámica, prótesis quirúrgicas y dentales, moldes para recipientes de cerámica y vidrio, componentes de ordenador, catalizadores.
Pb	Agentes antidetonantes, baterías de plomo-ácido, pigmentos, cristalería, cerámica, plástico, en aleaciones, láminas, revestimientos de cables, soldadura, tuberías o tubos.

Elemento	Fuentes / Usos antropogénicos
Sb	Aleación de metal tipo (con plomo para evitar la corrosión), en aplicaciones eléctricas, metal de Britania, peltre, metal de la reina, fabricación de municiones, semiconductores, pigmentos ignífugos y vidrio, medicamentos para enfermedades parasitarias, la combustión de combustibles fósiles.
Se	En la industria del vidrio, semiconductores, termoelementos, celda fotoeléctrica y fotocelda, materiales xerográficos, pigmentos inorgánicos, producción de caucho, acero inoxidable, lubricantes, tratamiento de la caspa.
Sn	Acero estañado, latón, bronce, peltre, amalgama dental, estabilizadores, catalizadores, pesticidas.
Ti	Para pigmentos blancos (TiO ₂), como filtros UV (crema solar), agente de nucleación para vidrios, como aleación de titanio en aeronáutica.
Tl	Utilizado para aleaciones (con Pb, Ag o Au) con propiedades especiales, en la industria electrónica, para sistemas ópticos de infrarrojos, como catalizador, termómetros de bajas temperaturas, vidrios de bajo punto de fusión, semiconductores, superconductores.
V	Producción de acero, en aleaciones, catalizador.
Zn	Aleaciones de zinc (bronce, latón), recubrimientos anticorrosivos, baterías, latas, estabilizadores de PVC, precipitación de oro a partir de solución de cianuro, en medicamentos y productos químicos, industria del caucho, pinturas, soldadura y fundentes de soldadura.

Fuente: *Heavy metals in the environment* (Bradl, 2005).

1.3.1. Actividades agrícolas

Esta actividad comenzó a practicarse a partir de la revolución neolítica (7000 a.C.), junto con la ganadería, propiciando condiciones favorables para el paso del nomadismo al sedentarismo, siendo así trascendental para el desarrollo de las sociedades humanas.

La creciente población actual, demanda un mayor consumo de alimentos, haciendo uso intensivo de la tierra. Por tal motivo, es necesario el uso de fertilizantes, pesticidas, aguas de riego y biosólidos con la finalidad de acondicionar el suelo y así ofrecer a la creciente demanda, productos de calidad y que los productores obtengan beneficios económicos. Los elementos traza introducidos en los suelos por el uso de insumos para el acondicionamiento del mismo, tienen gran posibilidad de afectar a los acuíferos o aguas superficiales por infiltración, debido a que el suelo, la superficie y las aguas subterráneas son sistemas interrelacionados (Bradl, 2005).

1.3.1.1. Fertilizantes

El crecimiento y ciclo de vida de las plantas, no solo depende del consumo de macronutrientes (N, P, K, S, Ca y Mg), sino también, micronutrientes esenciales (Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni y Zn) proporcionados por los fertilizantes adicionados (ver Figura 2). Esta adición modifica las condiciones del suelo, como el pH, que aumenta la biodisponibilidad de los nutrientes. Los compuestos utilizados para la elaboración de los fertilizantes contienen impurezas potencialmente tóxicas como el flúor (F), mercurio (Hg) y plomo (Pb), que con la aplicación constante del fertilizante, pueden aumentar significativamente su biodisponibilidad en el suelo (Wuana & Okieimen, 2011).

La variedad de elementos traza presentes en la composición de los fertilizantes generalmente sigue la siguiente relación: fertilizante fosfatado > fertilizante compuesto > fertilizante de potásico > fertilizante de nitrógeno, siendo los fertilizantes fosfatados los que mayor concentración y variedad de elementos traza presentan en su

composición. La presencia de cadmio (Cd) en los fertilizantes, es de gran preocupación, debido a la facilidad de transferencia del Cd presente en el suelo a la planta, ocasionando riesgos a la salud a los animales y seres humanos (Tafesse, 2014).



Figura 2. Aplicación de fertilizantes.

Fuente: Manejo de agroquímicos (Agriculturers, 2017).

La concentración de Cd en los fertilizantes fosfatados depende de la roca madre utilizada para su producción. Aquellos que presentan altos niveles de Cd son producidos a partir de rocas sedimentarias, en cambio, los que presentan pequeñas concentraciones, son producidos a partir de rocas magmáticas (Bradl, 2005).

1.3.1.2. Pesticidas

Los pesticidas se usan para el control y protección de los cultivos de plagas y enfermedades que dañan la producción implicando en la pérdida de las cosechas (Bradl, 2005). Una investigación de la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha confirmado que los pesticidas más usados por los agricultores pueden causar cáncer en los humanos (ver Figura 3).



Figura 3. Aplicación de pesticidas.

Fuente: La OMS confirma que uno de los pesticidas más usados puede causar cáncer (RT, 2015).

En el pasado, los pesticidas utilizados comúnmente en la agricultura y la horticultura contenían concentraciones considerables de elementos traza en su composición. Por ejemplo, alrededor del 10 % de los productos químicos aprobados para su uso como pesticidas en el Reino Unido se basaron en compuestos que contienen Cu, Hg, Mn, Pb o Zn. De los pesticidas que contienen altas concentraciones de cobre, se utilizó la mezcla de Burdeos (sulfato de cobre) y oxiclورو de cobre. El arseniato de plomo se utilizó en los huertos frutales durante muchos años para controlar insectos y parásitos. Nueva Zelanda y Australia utilizaron compuestos que contienen arsénico en sus cultivos de banano.

El principal riesgo proveniente de la contaminación de los suelos agrícolas por acumulación de elementos traza está relacionado con los usos posteriores que se le puede dar al suelo, ya sea para propósitos agrícolas o no agrícolas (Wuana & Okieimen, 2011).

1.3.1.3. Riego con aguas residuales

El vertimiento de aguas residuales al suelo se utiliza ampliamente en los países industrializados (ver Figura 4). Los beneficios de usar los efluentes de aguas residuales están enfocados en el reciclaje de nutrientes, la restauración de las aguas subterráneas, la prevención de la contaminación de los ríos y la reducción de los fertilizantes comerciales (Bradl, 2005).



Figura 4. Uso de aguas residuales para riego.

Fuente: Estudio: Uso de efluentes en riego de cosechas superior a lo que se había pensado (Fluence, 2017).

Aunque las concentraciones de metales en los efluentes de aguas residuales suelen ser relativamente bajas, el riego a largo plazo de la tierra con tal puede eventualmente resultar en la acumulación de metales pesados en el suelo (Wuana & Okieimen, 2011).

1.3.1.4. Biosólidos

Los "biosólidos" son todos aquellos residuos sólidos orgánicos tales como los lodos de depuradora, desechos de animales y compost, cuya principal función es acondicionar el suelo para favorecer el crecimiento de las plantas y cultivos, debido a su gran contenido de nutrientes y materia orgánica; pero a su vez, posee elementos traza que, al acumularse en el suelo, llegan a ser perjudiciales (ver Figura 5). Los principales elementos traza de interés son As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Sb, Tl y Zn, cuyas concentraciones dependen por la naturaleza y la intensidad de la actividad industrial, así como por el tipo de proceso empleado durante el tratamiento con biosólidos. La concentración de elementos traza en los desechos de animales depende factores tales como la clase de animal (ganado, porcino, aves de corral, etc.), la edad de los animales, el tipo de ración y los tipos suplementos dietéticos servidos con la finalidad de promover el crecimiento de los animales (Bradl, 2005).



Figura 5. Aplicación de biosólidos.

Fuente: Aprueban protocolo de monitoreo de biosólidos. (Administración Pública y Control, 2018).

1.3.2. Actividades industriales

Las industrias requieren de una importante cantidad de recursos naturales para desarrollar sus actividades, y a su vez, generan la mayor cantidad de elementos contaminantes. Dichos elementos son suministrados por diversos orígenes, tales como fábricas de pulpa y papel, fertilizantes, plaguicidas, vidrio, cemento, textiles, drogas, refinerías de petróleo, curtiembres, siderúrgicas, destilerías, entre otras, siendo la minería la principal fuente de contaminación.

1.3.2.1. Minería

El proceso de extracción de los minerales mediante minería subterránea o minería a cielo abierto, suscitan riesgos de contaminación de las aguas subterráneas, así como también, de la atmósfera y de misma superficie de donde se encuentra la mina, pues los desechos (rocas residuales) resultantes de las extracciones, se acopian en superficies de los alrededores de la mina (ver Figura 6). La trituración y molienda de minerales separa los minerales de interés de los minerales residuales,

generalmente denominados ganga. Los desechos resultantes de este proceso, denominados relaves (ver Figura 7), pueden llegar a ser una fuente seria de contaminación en cuerpos acuíferos (ríos, lagunas, napa freática), suelos y atmósfera, pues aparte de contener rocas y minerales ganga molidos, contienen concentraciones considerables de elementos traza As, Cd, Cu, Hg y Pb.



Figura 6. Minería a cielo abierto en Piura.

Fuente: Destruyen maquinaria en operativo contra la minería ilegal en Piura (Andina, 2016).



Figura 7. Relaves mineros del cerro El Toro, Huamachuco, La Libertad.

Fuente: Relaves mineros del cerro El Toro ponen en riesgo a escolares (El Comercio, 2015).

Extraídos y procesados los minerales, es necesario realizar el proceso de fundición para obtener los metales de interés. Mediante la fundición pirometalúrgica se obtienen y purifican los metales a altas temperaturas emitiendo de grandes cantidades de elementos potencialmente dañinos (ver Figura 8). Las emisiones de la fundición pueden ser gases, tales como dióxido de azufre, aerosoles entre otras partículas de mayor grosor. Las modernas chimeneas de fundición cuentan con

precipitadores electrostáticos entre otros mecanismos de recuperación de polvo, reteniendo así la mayoría de las partículas; pero, aun así, se liberan gases y aerosoles a la atmósfera.



Figura 8. Fundición pirometalúrgica del cobre.

Fuente: De la siderurgia a la pirometalurgia del cobre (Minería Chilena, 2014).

En el proceso de fundición de minerales metalíferos, se liberan al ambiente gran cantidad de metales y metaloides, los cuales dependen del mineral que se funde, alcanzando elevadas concentraciones de estos elementos cerca de donde se realizan las fundiciones; Entre estos metales y metaloides se pueden encontrar los siguientes: antimonio (Sb), arsénico (As), bismuto (Bi), cadmio (Cd), cromo (Cr), cobalto (Co), cobre (Cu), plomo (Pb), mercurio (Hg), níquel (Ni), talio (Tl), selenio (Se), zinc (Zn), entre otros.

La gran mayoría de los minerales son sulfuros, por tal motivo el proceso de fundición está diseñado para ser oxidante, produciéndose así, gases de dióxido de azufre (SO₂) y trióxido de azufre (SO₃). Estos gases al reaccionar con el vapor de agua de la atmósfera producen ácido sulfúrico (H₂SO₄), provocando la lluvia ácida y con esta, consecuencias potencialmente graves para el ambiente (Selinus, et al., 2013).

1.3.2.2. Minería en el Perú

- **Minería metálica**

Perú es el segundo productor de cobre, zinc y plata a nivel mundial y ocupa el primer lugar en la producción de oro, zinc, plomo y molibdeno en América Latina. Asimismo, posee las mayores reservas de plata del mundo y lidera el ranking latinoamericano en reservas de estos metales. En el año 2016, la producción de metales aumentó un 21 % y las exportaciones aumentaron un 13 %. Según cifras del Banco Central de Reserva del Perú, las exportaciones mineras, que incluye la producción metálica, no metálica, joyería, metal-mecánica y siderúrgica, representaron el 65 % (23,818 millones de US\$) del total del valor de las exportaciones del país (Ministerio de Energía y Minas, 2017). Mayor información sobre las exportaciones en el año 2016 se presenta en la Tabla 2.

Tabla 2. Exportaciones nacionales (millones de US\$) periodo 2012-2016.

Producto	2012	2013	2014	2015	2016
Mineros	27467	23789	20545	18836	21652
Minerales no metálicos	722	722	664	698	640
Sidero-metalúrgicos y joyería	1301	1320	1149	1080	1084
Metal-mecánicos	545	544	581	525	442
Petróleo y gas natural	4996	5271	4562	2302	2210
Pesqueros ^a	2312	1707	1731	1449	1267
Agrícolas	1095	786	847	704	876
Agropecuarios	3083	3444	4231	4387	4667
Pesqueros ^b	1017	1030	1155	934	907
Textiles	2177	1928	1800	1329	1195
Maderas y papeles	438	427	416	352	321
Químicos	1636	1510	1515	1402	1334
Otros	622	381	336	237	243
TOTAL	47411	42861	39533	34236	36838

^a Exportación tradicional

^b Exportación no tradicional

Fuente: Anuario Minero 2016: Reporte estadístico (Ministerio de Energía y Minas, 2017).

Según el resultado acumulado de la producción metálica al cierre del año 2016, representada en la Tabla 3, los metales cobre, molibdeno, plata, oro e hierro crecieron 38,40 %, 27,80 %, 6,65 %, 4,21 % y 4,68 % respectivamente, mientras que el zinc, plomo y estaño decrecieron en -5,94 %, -0,43 % y -3,70 %, respectivamente.

Tabla 3. Variación porcentual de la producción minero metálica (2012-2016).

Producto	2012	2013	2014	2015	2016
Cobre	5,15	5,92	0,15	23,46	38,40
Oro	-2,77	-3,27	-10,35	4,80	4,21
Zinc	1,98	5,46	-2,65	8,04	-5,94
Plata	1,81	5,56	4,40	6,93	6,65
Plomo	8,27	6,92	4,06	13,79	-0,43
Hierro	-4,66	-0,06	7,66	1,78	4,68
Estaño	-9,61	-9,34	-2,38	-15,56	-3,70
Molibdeno	-10,53	5,88	-5,46	18,43	27,80

Fuente: Anuario Minero 2016: Reporte estadístico (Ministerio de Energía y Minas, 2017).

De las 25 regiones administrativas del Perú, Arequipa lidera la producción nacional de cobre; La Libertad es el primer productor nacional de oro; Pasco es el principal productor de plomo; Junín lidera la producción de plata; Ica destaca en la producción de hierro; la región Puno destaca en la producción de estaño, Piura destaca en la producción de fosfatos y caliza; Cajamarca con su riqueza en oro y cobre; Moquegua y Tacna explotan el cobre y el molibdeno; y finalmente, Lima posee una diversidad polimetálica y no metálica que le permite participar en la mayoría de las listas de producción nacional (ver Figura 9).

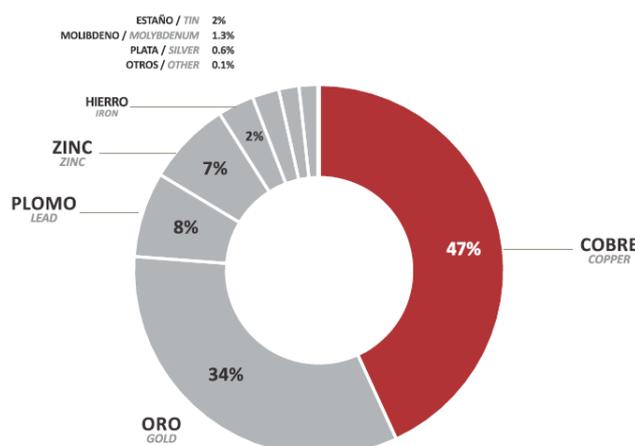


Figura 9. Porcentaje de los principales minerales extraídos en Perú.
Fuente: Anuario Minero 2016: Reporte estadístico (Ministerio de Energía y Minas, 2017).

Mayor información sobre la producción minero metálica nacional del año 2016 se presenta en la Tabla 4.

Tabla 4. Producción minero metálica nacional. Periodo 2012-2016.

Producto	Unidad	2012	2013	2014	2015	2016
Cobre	Millones de TMF ^a	1,30	1,38	1,38	1,70	2,35
Oro	Millones de OzF ^b	5,19	5,02	4,50	4,72	4,92
Zinc	Millones de TMF	1,28	1,35	1,32	1,42	1,34
Plata	Millones de OzF	111,91	118,13	123,33	131,87	140,64
Plomo	Miles de TMF	249,00	266,00	277,00	316,00	314,00
Hierro	Millones de TMF	6,68	6,68	7,19	7,32	7,66
Estaño	Miles de TMF	26,10	23,67	23,11	19,51	18,79
Molibdeno	Miles de TMF	17,00	18,00	17,02	20,15	25,76

TMF: Tonelada métrica de contenido fino

OzF: Onzas de contenido fino

Fuente: Anuario Minero 2016: Reporte estadístico (Ministerio de Energía y Minas, 2017).

- **Minería no metálica**

En el Perú se extraen más de 30 tipos de minerales no metálicos, como caliza, fosfato, travertino, hormigón, arena, calcita, sal, arcilla, yeso, cuarzo, mármol, talco, entre otros, los cuales abastecen principalmente de materias primas a la industria de la construcción y la elaboración de cemento (ver Figura 10). Gracias a las propiedades físicas y/o químicas de estos minerales no metálicos, se pueden convertir en productos, previo tratamiento, con la finalidad de ser utilizados en escenarios industriales y agrícolas.

2016 : PRINCIPALES PRODUCTOS NO METÁLICOS (% SEGUN TONELAJE)
NON METALLIC PRODUCTION (% BY TONNAGE)

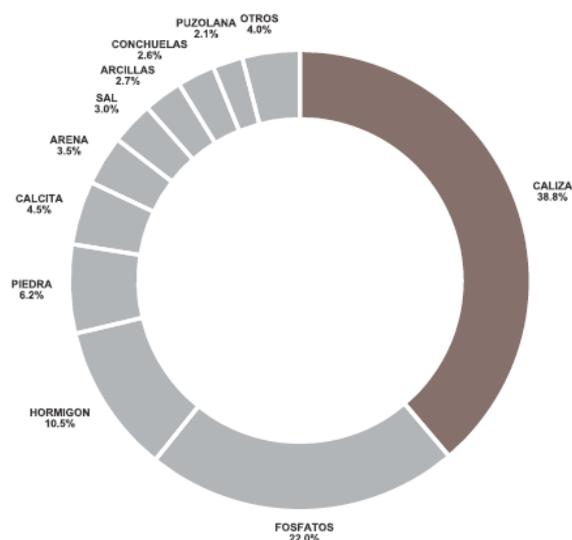


Figura 10. Porcentaje de los principales minerales no metálicos extraídos en Perú.
Fuente: Anuario Minero 2016: Reporte estadístico (Ministerio de Energía y Minas, 2017).

Según el resultado del cierre del año 2016, se extrajeron 48 050 371 toneladas de material no metálico. La extracción de caliza y dolomita representaron el 38,8 % (18,6 millones de toneladas) del volumen total. Su extracción se concentra mayoritariamente en Junín, Lima y Arequipa. La extracción de fosfatos, que tiene como destino a las actividades vinculadas a la agricultura e industria química, representó el 22 % (10,56 millones de toneladas) del volumen total; su extracción se concentra en Bayóvar, Piura. Asimismo, la extracción de hormigón representó el 10,5 % (5 millones de toneladas) del volumen total, donde Lima y Arequipa destacan en la extracción de hormigón (ver Tabla 5).

Tabla 5. Principales productos no metálicos (% según tonelaje) 2016.

Producto	Toneladas	Porcentaje
Caliza/Dolomita	18646893	38,8
Fosfatos	10561111	22,0
Hormigón	5046013	10,5
Piedra (Construcción)	2998507	6,2
Calcita	2149981	4,5
Arena (Gruesa/Fina)	1670753	3,5
Sal	1450415	3,0
Arcillas	1310252	2,7
Conchuelas	1270521	2,6
Puzolana	1010267	2,1
Otros	1935658	4,0
Total	48050371	100,0

Fuente: Anuario Minero 2016: Reporte estadístico (Ministerio de Energía y Minas, 2017).

1.3.3. Generación de energía

1.3.3.1. Combustión de carbón y petróleo

La mayor parte de la energía generada para uso industrial y doméstico a nivel mundial, es proporcionada por la combustión de combustibles fósiles (carbón, petróleo, gas natural). Esto se ve reflejado en los grandes volúmenes de dióxido de carbono (CO_2) y de elementos traza liberados tras la quema de estos combustibles, acumulándose en la atmósfera y contribuyendo al efecto invernadero de la tierra (ver Figura 11). En el proceso de quema de combustibles fósiles, también se generan residuos sólidos llamados cenizas volante², las cuales contienen cantidades variables de constituyentes inorgánicos (elementos traza tales como arsénico (As), cadmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), molibdeno (Mo), níquel (Ni), plomo (Pb), selenio (Se), vanadio (V) y zinc (Zn)). Las distintas variedades y concentraciones de estos constituyentes inorgánicos contenidos los residuos, depende de la composición del carbón original, las condiciones durante la combustión y la eficiencia de los dispositivos de control de emisiones.

Olle Selinus (2013), indica que la combustión de petróleo y carbón en Europa contribuye significativamente a la deposición de As, Cd, Cr, Cu, Ni y Zn en la atmósfera. También indica que la combustión del carbón contribuyó de forma significativa a la deposición atmosférica de Pb en el Reino Unido.



Figura 11. Combustión de combustibles fósiles.

Fuente: NY demanda a Gobierno por peligros ambientales en extracción de gas (ABC Color, 2011).

² Las cenizas volantes son los residuos de la combustión de carbón pulverizado en centrales térmicas. Son residuos volátiles obtenidos a lo largo del trayecto de los gases de la combustión del carbón que son evacuados por la chimenea de la caldera (Ossa & Jorquera, 1984).

1.3.4. Fuentes urbanas de contaminación

1.3.4.1. Eliminación de residuos urbanos

El crecimiento de la población y sus versátiles hábitos de consumo, trae consigo el aumento de la producción de residuos municipales. Los residuos municipales son: orgánicos, papel, cartón, plástico, vidrio, metales, textiles, residuos de baño, entre otros aquellos residuos similares generados en domicilios y comercios (ver Figura 12). El principal problema, es el déficit de infraestructura para el depósito y tratamiento de residuos urbanos. Suelen depositarse en sitios donde entran en contacto con aguas subterráneas o se queman en fuego abierto, sin un tratamiento adecuado. El almacenaje y eliminación de residuos urbanos por vertederos e incineración son fuente de elementos traza como cadmio (Cd), cobre (Cu), mercurio (Hg), plomo (Pb), estaño (Sn) y zinc (Zn) en el suelo, ya sea como resultado de los lixiviados del vertedero que pueden contaminar el suelo y las aguas subterráneas o por las cenizas originadas por la incineración de los residuos (Mirsal, 2008).



Figura 12. Residuos sólidos urbanos.

Fuente: El drama de los residuos sólidos en Lima (Diario Correo, 2016).

1.3.4.2. Transporte

La principal contribución de las actividades de transporte a la contaminación de los suelos es debido a que los vehículos son alimentados por gasolina o diésel, y su combustión genera gases de escape conteniendo grandes cantidades de dióxido de carbono, así como también, debido a la combustión incompleta, se genera monóxido de carbono, hidrocarburos y óxidos de nitrógeno. Estos gases contaminan la atmósfera urbana, favorecen la proliferación de enfermedades respiratorias y destruyen el ozono en la estratosfera (ver Figura 13).



Figura 13. Contaminación por gases de escape.

Fuente: OMS: Lima es una de las ciudades más contaminadas de Latinoamérica (Altavoz, 2016).

Los gases de escape del vehículo contienen también elementos metálicos como plomo, manganeso, níquel y vanadio. Desde principios de la década de 1920, el plomo se ha añadido a la gasolina como tetraetilo y tetrametilo para desarrollar una combustión más eficiente, sin embargo, investigaciones demostraron que el 75 % del plomo ambiental se derivó de esta fuente. Es por este motivo que muchos países eliminaron gradualmente el uso de combustible que contenga plomo. En algunos países donde se han prohibido los aditivos de plomo, se utiliza tricarbonilo metilciclopentadienilo de manganeso (MMT) como alternativa, la cual también puede causar efectos dañinos en la salud humana por las emisiones de manganeso. El níquel y el vanadio provienen de los gases de escape del motor alimentado de combustible diésel.

El uso de convertidores catalíticos, quienes convierten el monóxido de carbono en dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno en nitrógeno e hidrocarburos en dióxido de carbono y vapor de agua, son fuente de elementos contaminantes principalmente de platino, paladio y rodio (Selinus, et al., 2013).

1.4. Elementos traza a analizar

Estos se han seleccionado teniendo como criterios principalmente el hecho de que pueden ser analizados en el Laboratorio de Química de la UDEP y que hayan sido analizados en la publicación *“Arsenic and Heavy metal contamination of soil and vegetation around a copper mine in Northern Peru”* (ver Anexo A), contra el cual se comparará.

1.4.1. Aluminio

El aluminio es el tercer elemento más abundante en la corteza terrestre, aunque no se encuentra en la naturaleza como metal puro, sino, como parte de compuestos, especialmente compuestos con oxígeno como en óxido de aluminio (Al_2O_3), que es el cuarto compuesto más abundante encontrado en la Tierra. La gran mayoría de las rocas contienen en su composición aluminio en forma de minerales de silicato de aluminio que se encuentran en arcillas, feldespatos y micas. Hoy en día, la bauxita es el principal mineral para la fuente de aluminio metálico. La distribución del aluminio en los perfiles del suelo está altamente regida por varias propiedades del suelo, principalmente del pH del suelo.

Debido a su carácter anfótero, el aluminio reacciona en ambientes ácidos y álcalis fuertes, incrementando su solubilidad y volviéndose tóxico para las especies terrestres y acuáticas (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

- **Información básica**

En la Tabla 6 se encuentra información básica sobre el aluminio.

Tabla 6. Información básica del aluminio.

Nombre	Aluminio
Símbolo	Al
Número atómico	13
Estado de oxidación	+3
Peso atómico relativo	26,9815386
Densidad a 20 °C	2,7 g/cm ³
Punto de fusión	660,37 °C
Punto de ebullición	2467 °C
Configuración electrónica	[Ne] 3s ² 3p ¹

Fuente: *The history and use of our earth's chemical elements: A reference guide* (Krebs, 2006).

- **Características**

El aluminio reacciona con ácidos y soluciones alcalinas fuertes. Es un buen conductor de electricidad y calor, sin embargo, el cableado de aluminio no se utiliza en los hogares debido a su alta resistencia eléctrica, que puede acumular calor y puede causar incendios. Las aleaciones de aluminio son livianas, resistentes y maleables, es decir, pueden ser extrudidas, laminadas, machacadas, fundidas y soldadas con facilidad. Cuando el aluminio es cortado, la superficie comienza a oxidarse y forma una delgada capa que recubre de óxido de aluminio al metal, protegiéndolo de la corrosión. Es por sus propiedades físicas y químicas que el aluminio se ha caracterizado por ser el no ferroso de mayor uso (Krebs, 2006).

- **Uso**

El aluminio es un metal con propiedades muy versátiles, permitiendo así, que se utilice en diferentes sectores industriales, tales como: metalúrgico, transporte, construcción, producciones eléctricas y químicas, entre otros. Sus compuestos se utilizan en la fabricación de papel, purificación de agua, refinación de azúcar, preservación de la madera, curtido de cuero, impermeabilización de textiles, latas para alimentos y bebidas, pirotecnia, revestimientos protectores de corrosión, para la fabricación de piezas de automóviles, utensilios de cocina, bombas incendiarias, aleaciones con otros metales, entre otras (Newton, 2010).

- **Efectos en la salud**

El aluminio no tiene ninguna función conocida en el cuerpo humano y es considerado un metal neurotóxico. Kabata- Pendias, se describe que el trastorno neurodegenerativo conocido como Esclerosis Lateral Amiotrófica (ELA), es producido por el exceso de aluminio y otros elementos traza. También se determinó que, cuando la persona está expuesta constantemente a los polvos de aluminio, existe un potencial riesgo de sufrir la Enfermedad de Alzheimer (EA), pues se ha detectado elevados contenidos de

Aluminio en las células cerebrales dañadas y en el plasma sanguíneo (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

1.4.2. Cadmio

El cadmio es considerado como un elemento raro, el cual no se encuentra como metal libre en naturaleza. Se encuentra generalmente asociado con otros minerales metálicos, principalmente en el mineral llamado greenockita, que es un sulfuro de cadmio (CdS). Sin embargo, este mineral no tiene una concentración suficientemente alta de cadmio, por lo que su extracción no sería rentable. Por tal motivo, la mayor parte del cadmio se obtiene como subproducto del procesamiento y refinado de los minerales de zinc (se produce aproximadamente 3 kg de Cd a partir de una tonelada de producción de Zn). La Greenockita, así como el zinc y otros minerales, que producen cadmio como subproducto, se encuentran en muchos países, incluyendo Australia, México, Perú, Zaire, Canadá, Corea y Bélgica-Luxemburgo y Estados Unidos (Krebs, 2006).

- **Información básica**

En la Tabla 7 se encuentra información básica sobre el cadmio.

Tabla 7. Información básica del cadmio.

Nombre	Cadmio
Símbolo	Cd
Número atómico	48
Estado de oxidación	+2
Peso atómico relativo	112,411
Densidad a 20 °C	8,64 g/cm ³
Punto de fusión	320,9 °C
Punto de ebullición	765 °C
Configuración electrónica	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²

Fuente: *The history and use of our earth's chemical elements: A reference guide* (Krebs, 2006).

- **Características**

El cadmio es resistente a los álcalis, pero es soluble en ácidos, principalmente en el ácido nítrico. Es un metal blando, maleable y dúctil. Se caracteriza por la extrema disminución del punto de fusión en aleaciones con ciertos metales, llegando aproximadamente a 70 ° C. Un claro ejemplo es el metal de *Wood*, que es una aleación que contiene 50 % de bismuto, 25 % de plomo, 12,5 % de estaño y 12,5 % de cadmio, y tiene un punto de fusión de 70 °C (158 °F). Este metal se utiliza como tapones para los sistemas automáticos de aspersión y elemento fusible en sistemas de alarmas contra incendio (Newton, 2010).

- **Uso**

Anteriormente, el uso más importante del cadmio fue la galvanoplastia, donde se empleaba como revestimiento protector anticorrosivo del hierro y acero, sin embargo, su uso ha disminuido considerablemente debido a que es un elemento muy tóxico que puede ocasionar efectos perjudiciales al ambiente. Actualmente, el cadmio se utiliza principalmente en la producción de baterías Ni-Cd y Ag-Cd. El cadmio es un absorbente de neutrones, lo que lo hace útil como barras de control en los reactores nucleares

(Newton, 2010). Los compuestos de cadmio, sulfuro de cadmio (CdS) y seleniuro de cadmio (CdSe), se utilizan para la fabricación de pinturas de color amarillo, naranja, marrón y rojo.

- **Efectos en la salud**

El cadmio es uno de los metales más tóxicos para los seres humanos. Su acumulación en el cuerpo humano se debe principalmente a la inhalación de polvos de Cd y/o por la ingesta de alimentos y bebidas contaminadas con Cd. Las personas que corren el mayor riesgo de inhalación e ingesta de cadmio son las personas que trabajan y/o viven cerca de fábricas de fundición de Zn-Pb, fábricas de baterías de Ni-Cd entre otras fábricas que utilicen compuestos de Cd y empleen procesos a temperaturas elevadas, ya que generalmente, liberan polvos finos y humos de óxido de Cd, los cuales son absorbidos fácilmente a través de los pulmones. El consumo de cigarrillos, quema de residuos urbanos y quema de combustibles fósiles son otras fuentes significativas de exposición de Cd a la población en general.

Otra gran fuente de contaminación de cadmio es por la aplicación de fertilizantes fosfatados en suelos agrícolas. De entre los vegetales que absorben mayor cantidad de Cd se encuentran la papa y los cereales, principalmente el arroz. La disponibilidad de Cd en el suelo depende mayormente de sus parámetros. Los suelos que presentan pH bajo, tienden a contener mayor cantidad de Cd en su extensión, así como también, aquellos que tengan mayor cantidad de materia orgánica.

Los principales efectos tóxicos del exceso de Cd en seres humanos están relacionados con daño renal, hipertensión, enfisema³, cáncer (principalmente de riñón y próstata), deformación esquelética, daño al sistema reproductivo, daño al sistema nervioso, daño al sistema respiratorio, diarreas, vómitos y dolor de estómago.

Japón reportó, en el año 1960, el primer caso de envenenamiento por cadmio. Esta enfermedad causó insuficiencia renal y fuertes dolores de huesos y articulaciones producidos por la osteomalacia⁴, y la denominaron itai-itai (“ay-ay”). Esto ocurrió debido a que las empresas mineras que producían zinc y plomo, vertieron sus relaves (compuestos mayormente de cadmio) al río que se utilizaba para el riego de los campos de arroz y como suministro de agua potable para la población (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

1.4.3. Cobre

El cobre fue uno de los primeros elementos conocidos por los seres humanos. Su distintivo color rojo, permitió su fácil identificación en estado natural y su facilidad para refinarlo, permitió utilizarlo para muchos propósitos, incluyendo joyas, herramientas y armas. La intensa explotación en los últimos cien años, llevó a que los depósitos de cobre en estado natural se agoten. Es por esto que hoy en día el cobre se obtiene principalmente de minerales de sulfuro tales como covellina (CuS), calcopirita (CuFeS₂), bornita (Cu₅FeS₄), calcosina (Cu₂S) y enargita (Cu₃AsS₄), por su fuerte afinidad por el azufre; y de minerales oxidados, tales como tenorita (CuO), malaquita (Cu₂CO₃(OH)₂), azurita

³ El enfisema es un tipo de enfermedad pulmonar obstructiva crónica (EPOC) por la que se produce la destrucción del tejido pulmonar (Cúdate, 2018).

⁴ Osteomalacia es el reblandecimiento de los huesos debido a una falta de vitamina D o a un problema con la capacidad del cuerpo para descomponer y usar esta vitamina (Medlineplus, 2018).

($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), cuprita (Cu_2O), crisocola ($(\text{Cu},\text{Al})_4\text{H}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$) y brochantita ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$), que son resultado de la meteorización de los minerales de sulfuro de cobre. El cobre también se asocia a menudo con la esfalerita (ZnS), pirita (FeS_2) y galena (PbS) (Krebs, 2006). El material parental y parámetros del suelo como pH, potencial de oxidación y reducción, materia orgánica, textura del suelo, composición mineral, temperatura y régimen hídrico rigen la solubilidad, la biodisponibilidad y toxicidad del Cu (Kabata-Pendias, 2011).

- **Información básica**

En la Tabla 8 se encuentra la información básica sobre el cobre.

Tabla 8. Información básica del cobre.

Nombre	Cobre
Símbolo	Cu
Número atómico	29
Estado de oxidación	+1, +2
Peso atómico relativo	63,546
Densidad a 20 °C	8,92 g/cm ³
Punto de fusión	1083 °C
Punto de ebullición	2567 °C
Configuración electrónica	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹

Fuente: *The history and use of our earth's chemical elements: A reference guide* (Krebs, 2006).

- **Características**

El cobre es resistente a los ácidos débiles, pero se disuelve en ácidos fuertes. Es maleable, y dúctil, lo que permite moldearlo en diferentes formas como lingotes, tubos, alambre, varillas, tubos, láminas, polvo, tiro y monedas. Es un excelente conductor de electricidad y calor. Resiste mejor la corrosión atmosférica que el hierro. Cuando se expone al aire húmedo o al agua de mar, reacciona con el oxígeno formando sobre su superficie, una película verde azulada llamada pátina. Este recubrimiento es carbonato de cobre hidratado ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$), y proporciona una capa protectora para el metal subyacente. Lo hace ideal para su uso en barcos, techos, tuberías y monedas (Newton, 2010).

- **Uso**

El cobre tiene una amplia gama de aplicaciones gracias a sus propiedades versátiles y su costo relativamente bajo. Es utilizado principalmente para la producción de materiales conductores, debido a su alta conductividad eléctrica. El cobre también es ampliamente utilizado en la agricultura, como aditivo para la producción de fertilizantes, pesticidas, etc. y como aditivo en la nutrición de ganado y aves de corral, debido a sus propiedades bacteriostáticas. Las aleaciones de cobre como el bronce y latón, se utilizan en techos, calefacción, tuberías, artículos para el hogar, monedas, municiones y estructuras de embarcaciones. Muchos de los compuestos de cobre se utilizan como colorantes en pinturas, cerámicas, tintas, barnices y esmaltes (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

- **Efectos en la salud**

El cobre es ligeramente móvil en la mayoría de las condiciones del suelo, por tal motivo, su disponibilidad tiende a aumentar y perdurar durante mucho tiempo. El incremento de la disponibilidad de cobre en suelos agrícolas se debe al uso fertilizantes, lodos de depuradora, estiércol, agroquímicos y el riego con aguas residuales. Cerca de minas de cobre y de fundidoras, se han detectado también, altas concentraciones de cobre en los suelos, ya sea por los polvos de cobre y/o relaves (Newton, 2010).

Muchos de los compuestos de cobre son extremadamente tóxicos y venenosos, sin embargo, el cobre es un micronutriente necesario para la buena salud de las plantas, animales y humanos, ya que es fundamental para la producción de algunas enzimas. El cobre se absorbe principalmente a través del tracto gastrointestinal, asimismo, por contacto y/o inhalación (Krebs, 2006).

La enfermedad más conocida por intoxicación por cobre es la enfermedad de Wilson, la cual afecta a aquellas personas que nacen sin la capacidad de eliminar el cobre de sus cuerpos. El Cu se deposita en todos los tejidos del organismo, principalmente en el cerebro, el hígado, los riñones y la córnea. Esta enfermedad debe ser tratada adecuadamente, de lo contrario, puede ocasionar la muerte (Newton, 2010).

No obstante, la deficiencia de cobre en los seres humanos puede causar crecimiento lento, anemia, pérdida de cabello y peso, trastornos del sistema nervioso, problemas cardiovasculares, osteoporosis, entre otras disfunciones metabólicas. El síndrome de Menke, es la enfermedad más conocida como resultado de la deficiencia de Cu, causa enfermedades cerebrales y baja concentración de Cu en hígado y otros tejidos (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

1.4.4. Hierro

El hierro es el cuarto elemento más abundante de la litosfera, representando aproximadamente el 5 %. En los suelos, se encuentra principalmente en forma de óxidos e hidróxidos. Los minerales de hierro más comunes son la hematita (Fe_2O_3), goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$) y magnetita (Fe_3O_4); Otros minerales son pirita (FeS_2), cromita (FeCr_2O_4), siderita (FeCO_3) e ilmenita (FeTiO_3). El hierro es un importante agente reductor, capaz de precipitar y absorber contaminantes inorgánicos; por tal motivo, es de interés su uso para la remediación de suelos contaminados con metales.

Kabata-Pendias corrobora que, propiedades de sorción, permiten a la goethita, así como a otros compuestos de hierro, formar enlaces con otros elementos traza y así, tiende a reducir la movilidad de estos en el suelo. La afinidad de iones metálicos de cobre, zinc, cobalto, plomo, manganeso y cadmio, para formar compuestos de hierro, se da de la siguiente manera: $\text{Cu} > \text{Zn}, \text{Co}, \text{Pb} > \text{Mn} > \text{Cd}$.

La distribución de minerales y compuestos de hierro en los perfiles del suelo, es muy variable. Condiciones oxidantes y alcalinas, promueven la precipitación del hierro, en cambio, condiciones reductoras y ácidas, promueven su movilización. Asimismo, organismos vivos, como bacterias y hongos, la textura y la materia orgánica, rigen también la distribución y formas del hierro (Kabata-Pendias, 2011).

- **Información básica**

En la Tabla 9 se encuentra la información básica sobre el hierro.

Tabla 9. Información básica del hierro.

Nombre	Hierro
Símbolo	Fe
Número atómico	26
Estado de oxidación	+2,+3
Peso atómico relativo	55,845
Densidad a 20 °C	7,87 g/cm ³
Punto de fusión	1535 °C
Punto de ebullición	2750 °C
Configuración electrónica	[Ar] 3d ⁶ 4s ²

Fuente: *The history and use of our earth's chemical elements: A reference guide* (Krebs, 2006).

- **Características**

El hierro se disuelve en la mayoría de ácidos. Es un buen agente reductor que, al estar en contacto con agua o aire húmedo, tiende a oxidarse, generando una capa de color rojizo en la superficie del metal, también llamada óxido férrico (Fe₂O₃). En estado puro, tiene color blanco plateado o grisáceo. Es dúctil, maleable y posee una alta resistencia a la tracción, lo que permite forjarlo en diferentes formas como varillas, alambres, láminas, lingotes, tubos, etc. Es también, un buen conductor de electricidad, calor y se magnetiza fácilmente, pero sus propiedades magnéticas se pierden a altas temperaturas. Es el único metal que puede ser templado con la finalidad de incrementar su dureza. Puede formar aleaciones con muchos otros metales para la elaboración de una gran variedad de productos, siendo el acero su aleación más importante. Por tal motivo, es considerado el metal más importante para la construcción (Krebs, 2006) (Newton, 2010).

- **Uso**

Debido a las propiedades del hierro, en especial, la facilidad de formar aleaciones con diversos metales, le permite ser utilizado principalmente en la construcción. También es usado en la industria automotriz, transporte ferroviario, industrias de petróleo y gas, la fabricación de imanes, contenedores, maquinaria, equipos eléctricos, y una gran variedad de utensilios (Newton, 2010).

- **Efectos en la salud**

El hierro es un micronutriente esencial para el crecimiento y desarrollo de todos los organismos. El cuerpo humano necesita del hierro para producir las proteínas hemoglobina y mioglobina, quienes están encargadas de transporta y almacenar el oxígeno en las células de nuestro cuerpo, así como también para la producción de otras proteínas y enzimas. La ingesta de productos cárnicos, huevos, hígados, mariscos, verduras, cereales de grano entero, pescados y frutas deshidratadas, elevan el contenido de hierro en el cuerpo humano. Una deficiencia de hierro puede causar serios problemas en la salud de los seres humanos. La principal enfermedad por deficiencia de hierro es la anemia, que es el resultado de la disminución de glóbulos rojos. Esta enfermedad causa fatiga, palidez, susceptibilidad a las infecciones, dolores de cabeza y problemas cardíacos y respiratorios (Krebs, 2006) (Newton, 2010).

En cambio, un exceso de hierro en el organismo, por sobredosis de ingesta de sustancias que contienen Fe, produce deterioro de la mucosa gástrica e intestinal, riesgo a cáncer e infarto, cirrosis hepática y formación de tumores en los órganos del organismo. Una de las enfermedades más conocidas por acumulación de Fe, es la hemocromatosis. Esta enfermedad provoca que el organismo absorba más cantidad de hierro del que se necesita, acumulándose en los tejidos, en especial, en el corazón, hígado y páncreas (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

1.4.5. Manganeso

El manganeso no se puede encontrar como un elemento puro en la naturaleza; siempre se combina con oxígeno y/u otros elementos. Los minerales más comunes de manganeso son la pirolusita (MnO_2), manganita ($\text{Mn}^{3+}\text{O}(\text{OH})$), psilomelana ($(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$), y rodocrosita (MnCO_3). La movilidad y solubilidad del manganeso dependen principalmente del pH y del potencial Eh. Generalmente, el manganeso es altamente móvil y soluble en suelos con pH ácido y altos niveles de Eh, como es el caso de los suelos bien aireados⁵, con pH menor a 5,5 (Newton, 2010) (Kabata-Pendias, 2011).

Por otro lado, los procesos microbiológicos del suelo afectan directa o indirectamente a la transformación de los compuestos de manganeso, debido a que son responsables de la oxidación y reducción de estos (Kabata-Pendias, 2011).

- **Información básica**

En la Tabla 10 se encuentra la información básica sobre el manganeso.

Tabla 10. Información básica del manganeso.

Nombre	Manganeso
Símbolo	Mn
Número atómico	25
Estado de oxidación	+2,+3,+4,+6,+7
Peso atómico relativo	54,938
Densidad a 20 °C	7,44 g/cm ³
Punto de fusión	1244 °C
Punto de ebullición	1962 °C
Configuración electrónica	[Ar] 3d ⁵ 4s ²

Fuente: *The history and use of our earth's chemical elements: A reference guide* (Krebs, 2006).

- **Características**

El manganeso es resistente a los álcalis, pero es soluble en ácidos. Es un metal de color blanco grisáceo, brillante, duro y muy frágil, por tal motivo, no se puede mecanizar en forma pura. Tiene propiedades magnéticas, sin embargo, no es tan magnético como el hierro. Es un elemento moderadamente activo. Se oxida lentamente con el aire

⁵ La aireación del suelo se refiere al abastecimiento de oxígeno para el buen desarrollo de los microorganismos y de las raíces de las plantas que posee el suelo (Araucaria, 2005).

húmedo para formar dióxido de manganeso (MnO_2). Reacciona lentamente a bajas temperaturas; por el contrario, reacciona rápidamente a altas temperaturas (Newton, 2010).

Existen cuatro formas alotrópicas de manganeso, es decir, cada uno de sus alótropos posee una estructura molecular diferente. Por consiguiente, cada alótropo presenta diferentes propiedades químicas y físicas. El alótropo alfa (α), el cual ocurre a temperatura ambiente, y el alótropo beta (β), que mantiene la estructura del manganeso alfa por encima de los $700\text{ }^\circ\text{C}$, son estables y proporcionan dureza al metal, evitando así que pueda ser deformado. Mientras que el alótropo gamma (γ), el cual ocurre a los $1070\text{ }^\circ\text{C}$, es suave, flexible y fácil de cortar. El alótropo delta (δ) solo existe a temperaturas superiores a $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

- **Uso**

El principal uso del manganeso se encuentra en la industria metalúrgica, para la fabricación de acero. Aproximadamente del 90 % del manganeso producido se convierte en aleaciones de acero. La adición de manganeso al acero proporciona dureza y tenacidad, así como también, resistencia a la corrosión. La aleación más común es el ferromanganeso, el cual es una combinación de hierro, manganeso y carbono. Esta aleación permite la fabricación de productos tales como herramientas, maquinaria pesada, vías férreas, bóvedas de banco, componentes de construcción y partes de automóviles. Existen otras aleaciones muy útiles como el silicomanganeso, aleación de manganeso, silicio, hierro y carbono, que debido a su elasticidad se utiliza para la fabricación de resortes, flejes y diversos componentes de motores; y la manganina, aleación de cobre, manganeso y níquel, que se utiliza para la fabricación de resistencias eléctricas entre otros instrumentos eléctricos (Newton, 2010).

- **Efectos en la salud**

El manganeso es un elemento nutricionalmente esencial para la buena salud en plantas y animales, pero a su vez, potencialmente tóxico. El manganeso forma parte múltiples enzimas del organismo y a su vez, participa como activador de estas, controlando el metabolismo de los carbohidratos, aminoácidos y colesterol. La deficiencia de manganeso en el organismo, puede ocasionar desmineralización y pérdida de masa ósea, alteraciones en el sistema reproductor que dan lugar a la infertilidad, retraso del crecimiento y alteraciones en el metabolismo de carbohidratos, proteínas y grasas (Newton, 2010).

Un exceso de manganeso en el organismo, provocado por la ingesta de alimentos y/o bebidas con altos niveles de concentración de manganeso; o inhalación de polvos de manganeso, puede causar serios problemas de salud, como el deterioro de órganos vitales (hígado, pulmones y cerebro). Este exceso de manganeso es transportado directamente al cerebro, debido a que el hígado ya no es capaz de metabolizarlo, acumulándose y ocasionando severos problemas neurológicos, como el manganismo (desorden neurológico con síntomas similares a la enfermedad de Parkinson); problemas respiratorios, incluyendo bronquitis aguda y disminución de la función pulmonar; y cirrosis hepática (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

1.4.6. Plomo

El plomo es un elemento tóxico, pero muy útil, que causa efectos nocivos para los seres humanos, los animales y los ecosistemas. Se puede encontrar como un elemento puro en la corteza terrestre, sin embargo, la mayor parte del plomo se extrae del mineral de galena (PbS). Otros minerales comunes son: anglesita (PbSO₄), cerusita (PbCO₃), Minio (Pb₃O₄), piromorfita (Pb₅(PO₄)₃Cl), y mimetita Pb₅(AsO₄)₃Cl. Los minerales de plomo se encuentran en Europa (Alemania, Rumania y Francia), África, Australia, México, Perú, Bolivia y Canadá. La biodisponibilidad de Pb depende principalmente del pH, que aumenta en suelos ácidos; del contenido de materia orgánica, pues sus propiedades de adsorción permiten que el Pb se acumule cerca de la superficie del suelo; y de la composición granulométrica, pues muestra una correlación positiva con la fracción granulométrica fina (arcillas) (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007) (Kabata-Pendias, 2011).

- **Información básica**

En la Tabla 11 se encuentra la información básica sobre el plomo.

Tabla 11. Información básica del plomo.

Nombre	Plomo
Símbolo	Pb
Número atómico	82
Estado de oxidación	+2, +4
Peso atómico relativo	207,2
Densidad a 20 °C	11,34 g/cm ³
Punto de fusión	327,5 °C
Punto de ebullición	1740 °C
Configuración electrónica	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²

Fuente: *The history and use of our earth's chemical elements: A reference guide* (Krebs, 2006).

- **Características**

El plomo es soluble en ácidos, principalmente en el ácido nítrico. Es un elemento sumamente tóxico y por ende, peligroso para la salud los seres vivos. Es un metal suave, dúctil y maleable, capaz de ser moldeado en diferentes formas como alambres finos, láminas delgadas, tubos y polvo. Es resistente a la corrosión y un mal conductor de la corriente eléctrica. Su alta densidad lo convierte en un excelente protector contra la radiación, incluyendo rayos X y rayos gamma (Krebs, 2006).

- **Uso**

Desde la década de 1960, el plomo se utilizó en la elaboración de distintos productos, tales como tuberías de agua y alcantarillado, techumbre, utensilios de cocina, municiones, pintura, tabaco, aleaciones, entre otros. Sin embargo, la mayor parte de la contaminación por plomo se debió a su uso como aditivo antidetonante en la gasolina y, con el propósito de reducir las emisiones de plomo en el ambiente, muchos de estos productos ya no utilizan plomo para su fabricación (Newton, 2010).

Uno de los usos actuales más comunes del plomo es en la fabricación de baterías de arranque o también llamadas SLI (*Starting, Lighting, Ignition*), utilizadas en automóviles y, donde gran parte del plomo utilizado en estos dispositivos puede ser

reciclado y utilizado de nuevo. Además, se utiliza en soldaduras, aleaciones, productos químicos, cables, pesos de plomo, y para muchos otros propósitos, debido a sus propiedades físicas y químicas (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

- **Efectos en la salud**

El plomo no es un elemento esencial para la vida y no tiene función conocida en el cuerpo humano. Por el contrario, si se inhalan partículas de Pb y/o se ingieren alimentos y líquidos contaminados con Pb, puede resultar altamente tóxico y causar serios problemas de salud a corto y largo plazo. La población adulta solo absorbe hasta el 10 % de Pb del agua y de los alimentos, mientras que los niños pueden absorber hasta el 50 % debido a las diferencias fisiológicas y metabólicas. Las personas que trabajan en fundiciones de Pb-Zn y minas, están más propensos a inhalar partículas que contienen Pb, el cual se acumula en su organismo, por tal motivo, están sujetos a constantes pruebas de sangre y orina para determinar los niveles de plomo en su organismo.

El Pb absorbido se distribuye en la sangre, tejidos blandos, y en particular, en los huesos y dientes, donde se puede acumular hasta el 90 % de Pb absorbido. El exceso de Pb puede causar varios efectos en la salud tales como daño a los sistemas nervioso, reproductor, y digestivo; incremento de la presión sanguínea, disminución de la producción de glóbulos rojos y por consiguiente, anemia; alteración del desarrollo mental de los niños pequeños; daños en los riñones y cerebro; y cáncer (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

1.4.7. Zinc

El zinc no se puede encontrar como un elemento puro en la naturaleza. Se obtiene a partir de la refinación de los minerales esfalerita y wurtzita; ambos son formas polimórficas⁶ del sulfuro de zinc (ZnS). También se obtiene de minerales tales como la smithsonita ($ZnCO_3$), zincita (ZnO), willemite ($Zn_2(SiO_4)$), hemimorfita ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$) y franklinita ($(Zn, Mn, Fe^{2+})(Fe^{3+}, Mn^{3+})_2O_4$). Comúnmente, los minerales de zinc contienen en su estructura elementos traza como Pb, Cu, Ag y Cd, siendo el Cd el elemento que más se asocia con el Zn. La biodisponibilidad del zinc aumenta en suelos calcáreos y suelos orgánicos; por lo tanto, su movilidad se rige en base a los parámetros de textura, materia orgánica y pH (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007) (Kabata-Pendias, 2011).

- **Información básica**

En la Tabla 12 se encuentra la información básica sobre el zinc.

⁶ Se dice que un material presenta polimorfismo si pueden coexistir estructuras cristalinas distintas (González & Mancini, 2003).

Tabla 12. Información básica del zinc.

Nombre	Zinc
Símbolo	Zn
Número atómico	30
Estado de oxidación	+2
Peso atómico relativo	65,409
Densidad a 20 °C	7,14 g/cm ³
Punto de fusión	419,6 °C
Punto de ebullición	907 °C
Configuración electrónica	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²

Fuente: *The history and use of our earth's chemical elements: A reference guide* (Krebs, 2006).

• Características

El zinc es un metal anfótero por lo que puede disolverse tanto en ácidos como en álcalis fuertes. Es un metal dúctil y maleable, capaz de ser moldeado en diferentes formas como alambres finos, varillas, láminas delgadas, tubos y polvo. Es buen conductor de la electricidad y del calor. El zinc no reacciona con el aire seco, sin embargo, reacciona con aire húmedo para formar carbonato de zinc. Este compuesto forma una fina capa sobre la superficie evitando así, una mayor corrosión (Newton, 2010) (Krebs, 2006).

• Uso

Debido a sus propiedades anticorrosivas, el zinc se utiliza principalmente en el proceso de galvanización del acero y otros metales. Este proceso consiste en depositar una fina capa de zinc sobre la superficie del metal subyacente con la finalidad de protegerlo de la corrosión. El zinc también es ampliamente utilizado en la producción de aleaciones, siendo las principales el latón y el bronce. Estas aleaciones se utilizan en una gran variedad de productos, tales como partes de automóviles, utensilios domésticos, materiales de construcción, instrumentos musicales, accesorios de gasfitería entre otros (Newton, 2010) (Krebs, 2006).

• Efectos en la salud

El zinc es un micronutriente esencial para la buena salud en plantas, animales y seres humanos. Desempeña diversas funciones fundamentales en los procesos metabólicos del organismo, principalmente en la síntesis de las proteínas, carbohidratos y producción del ácido desoxirribonucleico (ADN), por tal motivo, es esencial para el crecimiento, el desarrollo y la reproducción. La deficiencia de zinc en los seres humanos puede provocar debilidad del sistema inmune, susceptibilidad a procesos infecciosos, diarrea, infertilidad, retraso del crecimiento, alopecia, alteración mental y alteración del gusto, olfato y ceguera nocturna (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007) (Newton, 2010).

Por otro lado, un exceso de zinc también puede originar serios problemas de salud. Este exceso es provocado por la inhalación de vapores y partículas de zinc, principalmente en procesos industriales; y también por la ingesta excesiva de zinc en suplementos dietéticos. La intoxicación por zinc puede causar dolores de estómago, sequedad en la garganta, vómitos, escalofríos, fiebre y sangrado (Krebs, 2006).

Capítulo 2

Muestreo y método analítico

2.1. Muestreo

En la Figura 14 se presenta la zona de muestreo, que corresponde a la sierra piurana, muy cerca del distrito de Canchaque, provincia de Huancabamba, departamento de Piura, en los alrededores de la zona de relaves de la ex-mina Turmalina.



Figura 14. Zona de muestreo.
Fuente: Imagen de Google Maps.

La explotación minera de cobre y molibdeno en la mina Turmalina se inició en los años de 1961 por la compañía minera *Hochschild*. Posteriormente, en los años 1970, la compañía minera Perla S.A., que solo extraía cobre, trasladaba sus relaves sin control ni tratamiento alguno, hasta una zona desértica y despoblada llamada “Pampa Quemada”. Como consecuencia, se produjo el desborde de estos relaves generando conflictos socioambientales con la comunidad de Canchaque y pueblos aledaños. Por tal motivo, sus actividades cesaron en 1998 (Arellano, 2000).

La mina extrajo diversos especímenes de minerales, entre ellos: Arsenopirita (AsS_2Fe), Bornita ($\text{Cu}_5\text{S}_4\text{Fe}$), Calcopirita (CuS_2Fe), Cuarzo (SiO_2), Molibdenita (MoS_2), Pirita (FeS_2), Wolframita ($\text{WO}_4(\text{Fe}, \text{Mn})$) y Turmalina, siendo este último el mineral más abundante del yacimiento (Bech, *et al.*, 1997).

Aunque se haya seleccionado esta zona por ser la misma que se ha muestreado en 1997 para el trabajo “*Arsenic and Heavy metal contamination of soil and vegetation around a copper mine in Northern Peru*” (ver Anexo A), contra el cual se desea comparar los resultados, los puntos de muestreo no son exactamente los mismos. En dicha zona se puede ver aún los vestigios de algunas instalaciones de la ex-mina Turmalina, señalándose la zona a lo largo de la cual se ha realizado el muestreo.

Se extrajeron 5 muestras de suelos y 45 muestras de plantas siguiendo los protocolos establecidos para este tipo de muestreo. Cabe resaltar que, en la presente investigación, solo se analizarán las muestras de suelo, mas no las muestras de plantas.

En el caso de los suelos se excavaron pequeñas calicatas, o se tomó un perfil de ladera ya que el terreno es bastante accidentado, previa limpieza de la superficie, a fin de evitar la contaminación superficial de la muestra. En lo posible, se trató de tomar muestras de suelo en contacto con las plantas que se muestrearon.

En el caso de las plantas se escogió los especímenes que cuentan con la mayor cantidad de elementos requeridos para su caracterización y clasificación botánica: raíces, tallos y flores, aunque por la época no todas contaban con estos componentes.

En la Figura 15 se incluyen algunos pasajes del muestreo descrito, así como la codificación de las muestras de suelos y plantas: tareas de muestreo, muestras del suelo y de las plantas.



Figura 15. Muestreo y codificación de muestras de plantas y suelos.
Fuente: Elaboración propia.

2.2. Técnicas para el análisis de elementos traza

Las técnicas más utilizadas para el análisis de elementos traza en extractos de suelos contaminados son las espectrofotométricas. La espectrofotometría atómica se encarga de medir la radiación electromagnética absorbida o emitida por átomos libres del elemento de interés cuando sus electrones experimentan transiciones entre niveles de energía atómica. Durante la absorción atómica, el átomo del elemento de interés absorbe la energía en forma

de fotones, provocando que sus electrones se promuevan a un estado excitado. Asimismo, durante la emisión atómica, los electrones que se encuentran en un estado excitado, emiten el exceso de energía en forma de fotones.

Cada elemento en particular absorbe y/o emite luz a longitudes de onda características debido a las diferentes configuraciones electrónicas de los átomos de cada elemento. La cantidad de luz absorbida y/o emitida es proporcional a la concentración del elemento presente (Alloway, 2013).

La espectrometría de absorción atómica de llama o *Flame Atomic Absorption Spectrometry* (FAAS), la espectrometría de absorción atómica electrotérmica con cámara de grafito o *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry* (GFAAS) y la espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente o *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry* (ICP-AES) son las técnicas más utilizadas.

La FAAS y la GFAAS son técnicas unielementales, sin embargo, la FAAS es la más rápida y económica, con límites de detección que varían entre las partes por millón (mg/L), mientras que la GFAAS tiene límites de detección que varían entre las partes por billón (µg/L). Asimismo, la ICP- AES es un método multielemental, que presenta un costo superior a los anteriores métodos.

Otras técnicas de costos más elevados son la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente o *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (ICP-MS) el cual posee un límite de detección superior a las demás, y la espectrometría de fluorescencia de rayos-X o *X-Ray Fluorescence Spectrometry* (XRFS) que permite el análisis de muestras sólidas sin necesidad de preparar un extracto de la misma (González, Almendros, & Alvarez, 2009).

2.2.1. La espectrometría de absorción atómica

La espectrometría de absorción atómica, o *Atomic Absorption Spectrometry* (AAS), es una técnica que, por medio de la radiación absorbida por el elemento traza de interés, permite medir la cantidad de este en determinadas muestras. Este proceso consiste en leer los espectros electromagnéticos producidos cuando la muestra es excitada por radiación. Debido a la configuración electrónica de los átomos de cada elemento, la energía absorbida generará longitudes de onda propias del elemento de interés. Esto permite el análisis cualitativo y cuantitativo de una muestra (García & Báez, 2012).

La AAS permite la determinación de un solo elemento por análisis. Su uso es conveniente para estudios de un elemento determinado, como Cd, Cr, As y Pb, que provocan efectos negativos en la salud de los seres vivos, incluso cuando están presentes en bajas concentraciones. Dependiendo del rango de concentración de masa esperado y de la cantidad de muestra disponible, el análisis se puede realizar mediante AAS de llama (FAAS) o AAS de horno de grafito (GFAAS) (Zeiner, Rezić, & Steffan, 2007).

2.2.1.1. Espectrometría de absorción atómica de llama

La FAAS utiliza aire/acetileno (temperatura máxima de 2200 °C) u óxido nitroso/acetileno (temperatura máxima de 2900 °C) como combustible para generar la llama que evaporará el disolvente y disociará la muestra en los átomos que la componen.

Una lámpara de cátodo hueco emitirá la luz que pasará a través de una nube de átomos. Dichos átomos de interés absorberán la luz y un detector medirá las longitudes de onda de la luz transmitida por la muestra (ThermoElemental, 2001). Un esquema de su funcionamiento se puede observar en la Figura 16.

Para ciertos elementos, la temperatura o el tipo de llama utilizada es un requerimiento de gran importancia. Si las llamas y las condiciones analíticas no son las adecuadas, pueden ocurrir interferencias químicas y de ionización. También se pueden producir diferentes llamas utilizando diferentes mezclas de gases, dependiendo de la temperatura deseada y la velocidad de combustión (García & Báez, 2012).

Los compuestos de metales alcalinos, por ejemplo, y muchos elementos como el plomo o el cadmio y metales de transición como el manganeso o el níquel, se atomizan con buena eficiencia con cualquier tipo de llama. Sin embargo, elementos refractarios como V, Zr, Mo y B no reaccionan debido a que la temperatura máxima alcanzada, incluso con la llama de N_2O / acetileno, es insuficiente para descomponer los compuestos de estos elementos (ThermoElemental, 2001).

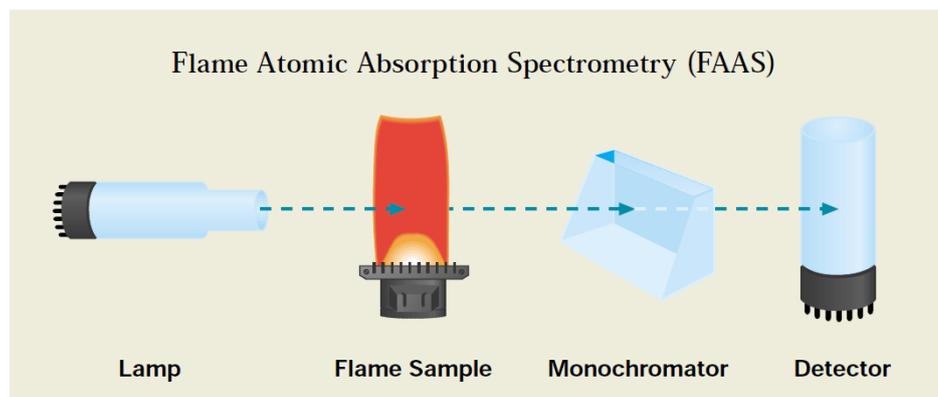


Figura 16. Espectrómetro de absorción atómica de llama.

Fuente: AAS, GFAAS, ICP or ICP-MS? Which technique should I use? (ThermoElemental, 2001).

2.2.1.2. Espectrometría de absorción atómica de horno de grafito

También conocida como espectrometría electrotérmica de absorción atómica o *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry* (ETAAS), tiene el mismo principio de medición que la FAAS. La diferencia entre estas dos técnicas es que el análisis GFAA, en lugar de usar una llama, usa un horno de grafito electrotérmico que calienta la muestra a una temperatura de hasta 3000 °C (ver Figura 17). Las muestras se colocan directamente en el horno de grafito, el cual se calienta eléctricamente en varios pasos para secar la muestra, cenizas de materia orgánica y vaporizar los átomos del elemento de interés.

La ventaja del horno de grafito es que el límite de detección es aproximadamente hasta las partes por billón (ppb). Sin embargo, debido a la limitación de temperatura y al uso de cubetas de grafito, el rendimiento del elemento refractario sigue siendo algo limitado (ThermoElemental, 2001).

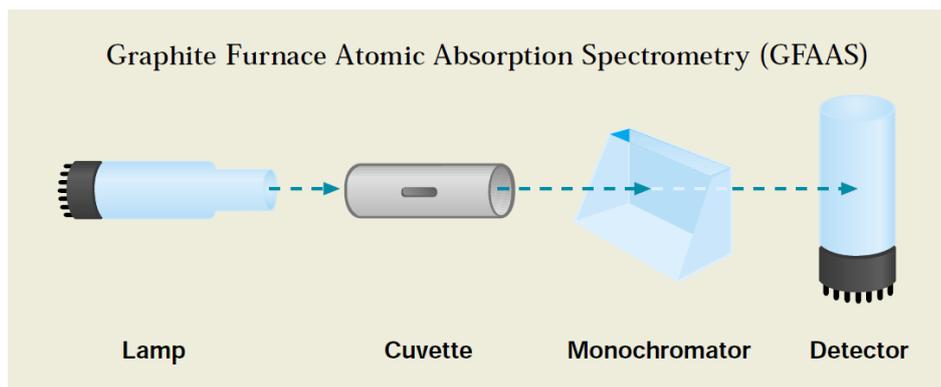


Figura 17. Espectrómetro de absorción atómica de horno de grafito.

Fuente: AAS, GFAAS, ICP or ICP-MS? Which technique should I use? (ThermoElemental, 2001).

2.2.2. Espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente

La ICP-AES es una técnica que permite el análisis de múltiples elementos, que utiliza una fuente de plasma acoplada inductivamente para disociar la muestra en los átomos o iones que la constituyen, excitándolos hacia un nivel donde emiten luz de una longitud de onda característica. Un detector mide la intensidad de la luz emitida y así, calcula la concentración del elemento en la muestra (ver Figura 18).

El plasma es un gas en el que los átomos y las moléculas presentes se han ionizado, permitiéndole interactuar con los campos magnéticos mediante un acoplamiento inductivo de campos magnéticos. (Sánchez, Luxán, & Frías, 1986). La mayoría de los instrumentos de ICP-AES utilizan plasma de argón que opera a una potencia de 0,5 kW 1,5 kW y una frecuencia de 27 MHz o 40 MHz. La temperatura en el plasma varía entre los 7 000 °C y 10 000 °C, por tal motivo, hay una gran cantidad energía disponible para atomizar con alta eficiencia, incluso los elementos más refractarios.

Las principales ventajas de ICP-AES sobre las técnicas de absorción atómica son los límites de detección (órdenes de magnitud inferiores que con las técnicas de AAS) y la capacidad de realizar análisis de elementos múltiples, convirtiéndose en la técnica espectrométrica más utilizada para medir elementos traza en suelos, plantas y otros (Alloway, 2013).

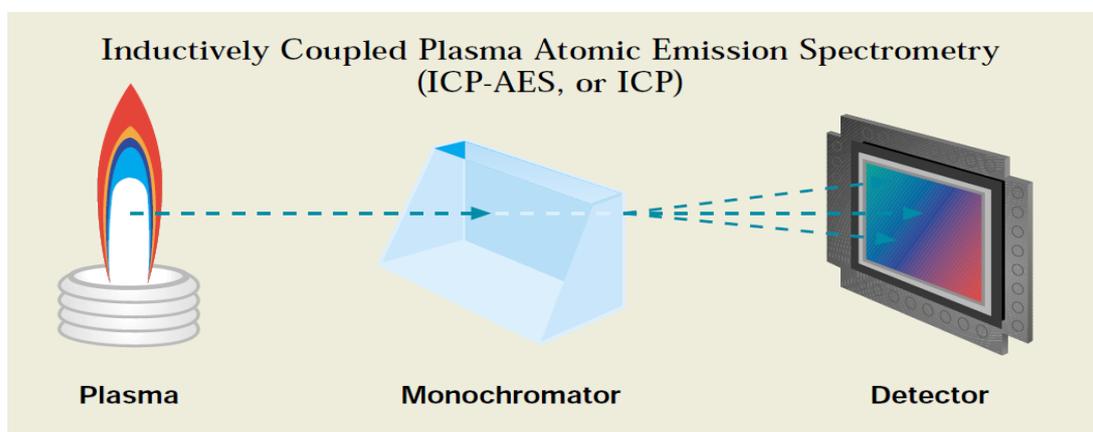


Figura 18. Espectrómetro de emisión atómica por plasma acoplada inductivamente.

Fuente: AAS, GFAAS, ICP or ICP-MS? Which technique should I use? (ThermoElemental, 2001).

2.2.3. Espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente

En la actualidad, la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) es la técnica más utilizada para el análisis de elementos traza debido a su velocidad de análisis, capacidad de analizar múltiples elementos y su límite de detección en el rango de las partes por trillón (ppt) (Thomas, 2004).

La ICP-MS utiliza una fuente de plasma acoplada inductivamente para disociar la muestra en los átomos o iones que la constituyen. Estos átomos o iones pasan al espectrómetro de masas, donde se separan en función de su relación masa-carga atómica mediante un analizador masas (ThermoElemental, 2001). Un esquema de su funcionamiento se puede observar en la Figura 19.

Existe una gran variedad de analizadores de masas como el cuadrupolo, el analizador de sector magnético, el analizador de tiempo de vuelo, el analizador trampa de iones, el ciclotrón, entre otros, siendo el más utilizado el cuadrupolo debido a su alto desempeño.

El cuadrupolo consiste en cuatro varillas metálicas cilíndricas o hiperbólicas de igual longitud y diámetro, fabricados, en su mayoría, de acero inoxidable o molibdeno y, a veces, con un recubrimiento cerámico para otorgar resistencia a la corrosión. A un par de las varillas se le suministra corriente continua (DC), mientras que a las varillas opuestas se les suministra corriente alterna (AC). Esto permitirá conducir electrostáticamente a los iones del elemento de interés por el centro de las cuatro varillas hasta el extremo, donde emergerá como pulso eléctrico convertido por el detector, encargándose así de cuantificarlos (Thomas, 2004).

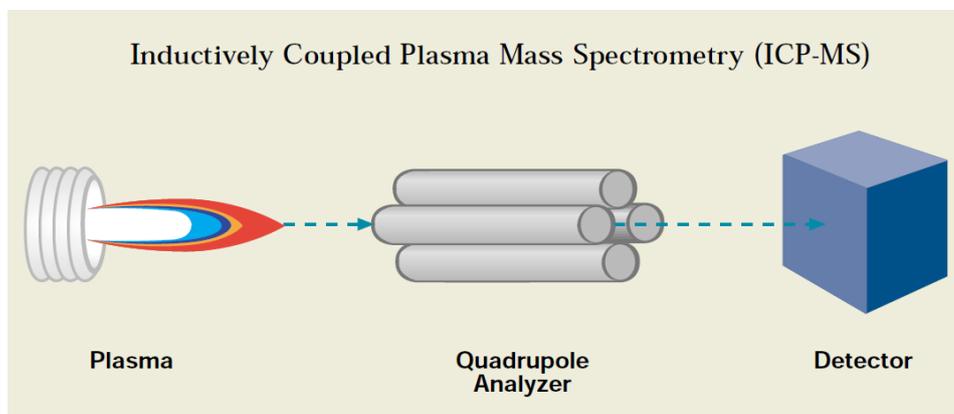


Figura 19. Espectrómetro de masas con plasma acoplado inductivamente.

Fuente: AAS, GFAAS, ICP or ICP-MS? Which technique should I use? (ThermoElemental, 2001).

2.2.4. Espectrometría de fluorescencia de rayos X

La espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRFS), a diferencia de las demás técnicas de absorción y emisión atómica, no destruye la muestra durante el análisis, manteniéndola intacta. Se utiliza en áreas como la medicina forense, arqueología, numismática o en el análisis de valiosas obras de arte, desde el punto de vista económico, histórico, religioso o artístico, donde se requieren técnicas que permitan su análisis sin la necesidad de deteriorarlas.

La XRFS es una técnica que permite el análisis de múltiples elementos. La muestra es irradiada con rayos X procedentes, generalmente, de un tubo de rayos X o de una fuente radiactiva, expulsando los electrones más cercanos al núcleo de los átomos, este último queda en un estado altamente excitado e inestable. Para reestablecer su estabilidad, los electrones de las capas adyacentes ocuparán el espacio vacante, generando una diferencia de energía manifestada en forma de radiación de rayos X, causados por el traslado de un electrón de una capa superior a otra inferior. Este proceso de emisión de rayos X es conocido como fluorescencia de rayos X.

La energía de los rayos X emitida es convertida a una longitud de onda específica para cada elemento, permitiendo identificar los elementos presentes en la muestra. Asimismo, la intensidad los rayos X son directamente proporcionales a la concentración del elemento, y dependiendo de la intensidad de la emisión o fluorescencia se podrá determinar la cantidad del elemento en la muestra (Meléndez, 2009).

Para realizar los análisis cualitativo y cuantitativo de una muestra, existen dos tipos de técnicas de fluorescencia de rayos X, dependiendo de la energía o la longitud de onda de los rayos X emitidos: La fluorescencia de rayos X de dispersión de energía o *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence* (EDXRF) que detecta la energía de los rayos X emitidos, y la técnica de fluorescencia de rayos X de dispersión de longitud de onda o *Wavelength Dispersive X Ray Fluorescence* (WDXRF) que detecta las longitudes de onda de los rayos X emitidos (Meléndez, 2009).

En la WDXRF, la radiación emitida por la muestra se difracta en diferentes direcciones y un detector de silicio-litio (Si(Li)) se mueve para detectar rayos X con diferentes longitudes de onda, también se pueden usar varios detectores en ángulos fijos. En cambio, en la EDXRF solo se usa un detector en combinación con un analizador multicanal. Los instrumentos EDXRF no tienen partes móviles y, por lo tanto, son más económicos que WDXRF, pero WDXRF generalmente ofrece una mejor resolución (Alloway, 2013).

2.3. Reactivos, materiales de laboratorio y método analítico

2.3.1. Reactivos

Los reactivos utilizados deben ser de calidad analítica para obtener resultados más precisos.

- ✓ Agua desionizada: Esta debe ser de calidad de grado 2 o mejor. En la Tabla 13 se muestran las especificaciones requeridas según la Norma ISO 3696:1987 *Water for analytical laboratory use - Specification and test methods*.

Se utilizará el mismo lote de agua para toda la serie dada de determinaciones y para las determinaciones en blanco.

- ✓ Ácido clorhídrico (HCl) 12,0 M y densidad aproximada de 1,19 g/mL.
- ✓ Ácido nítrico (HNO₃) 15,8 M y densidad aproximada de 1,42 g/mL.
- ✓ Ácido nítrico diluido 0,5 M.

- ✓ Soluciones patrón de 1000 ppm y soluciones intermedias de trabajo de 100 ppm en medio acuoso.

Tabla 13. Clasificación del agua de acuerdo a sus características físico-químicas.

Parámetro	Grado 1	Grado 2	Grado 3
Valor de pH a 25 °C	-.-	-.-	5,0 – 7,5
Conductividad $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25 °C, máx	0,1	1,0	5,0
Materia oxidable. Contenido de oxígeno máx. en mg/L	N/A ^a	0,08	0,4
Absorbancia a 254 nm y 1 cm de longitud de trayectoria óptica, unidades de absorbancia, máx.	0,001	0,01	-.-
Residuos tras la evaporación al calentar a 110 °C mg/kg, máx.	N/A	1	2
Contenido de sílice (SiO_2) máx. en mg/L	0,01	0,02	-.-

^a No aplica.

Fuente: Instituto Nacional de Investigaciones en Metrología de Cuba (Medina, Valdés, & Gómez, 2010).

2.3.2. Material de laboratorio

Los materiales a utilizar se detallan a continuación:

- ✓ Rodillo de vidrio para disgregar muestras.
- ✓ Tamiz: con abertura de malla de 0,150 mm preferentemente hecho de nailon.
- ✓ Desecador: capacidad de 2 litros.
- ✓ Matraz de reacción de junta cónica: capacidad de 250 mL.
- ✓ Refrigerante de reflujo de bolas de junta de vidrio cónica.
- ✓ Hornilla eléctrica.
- ✓ Embudo de vidrio.
- ✓ Fiola o matraz aforado: capacidad de 100 mL.
- ✓ Papel filtro: sin cenizas, con tamaño de poro de 8 μm y de diámetro de 150 mm.

Los instrumentos de vidrio empleados para la realización del análisis deberán ser limpiados por inmersión en ácido nítrico diluido (0,5 M) durante un mínimo de 6 horas, y luego, se debe enjuagar con agua desionizada.

2.3.3. Método analítico

Para el análisis cuantitativo de los elementos traza: aluminio, cadmio, cobre, hierro, manganeso, plomo y zinc, se hará uso del espectrofotómetro de absorción atómica de llama (aire/acetileno) Perkin Elmer 1100 B, tal como se describirá en el apartado 3.3.

2.4. Adecuación de la norma española UNE 77322

2.4.1. Introducción y fundamento

Esta norma determina un método para la extracción de elementos traza, mediante el uso de agua regia, de suelos con contenido de carbono orgánico inferior al 20 % (m/m), (relación masa/masa); Si el porcentaje es mayor, se le trata con adición de ácido nítrico adicional. Este proceso de digestión servirá para la determinación de elementos traza utilizando las técnicas de espectrometría atómica convenientes (AENOR, 2003).

Posterior al pre-tratamiento de las muestras de suelo establecido en la Norma UNE 77303 (AENOR, 1997), se da inicio al proceso de extracción de los elementos traza dejando la muestra en reposo con una mezcla de los ácidos clorhídrico y nítrico durante 16 horas a temperatura ambiente. Seguidamente, se realizará el proceso de ebullición bajo reflujo durante 2 horas. El extracto obtenido es filtrado y llevado a volumen con ácido nítrico diluido. El contenido de elementos traza presentes en el extracto puede determinarse mediante métodos de espectrometría de absorción atómica: FAAS, GFAAS u otras.

2.4.2. Procedimiento

Se procede a triturar la muestra, secada previamente al ambiente durante 24 horas, y se tamiza en una malla de 150 μm o 0,150 mm hasta obtener una submuestra de aproximadamente 20 gramos. Luego, con el apoyo de una balanza con precisión de 0,0001 g, se colocan 3 g de la submuestra en un matraz de reacción de junta cónica de 250 mL y se humedece con agua desionizada (entre 0,5 mL y 1,0 mL), se añaden 21 mL de ácido clorhídrico seguido de 7 mL de ácido nítrico, gota a gota para reducir la formación de espuma. Esta mezcla se deja en reposo durante 16 horas a temperatura ambiente, esto permitirá una lenta oxidación de la materia orgánica del suelo (ver Figura 20).

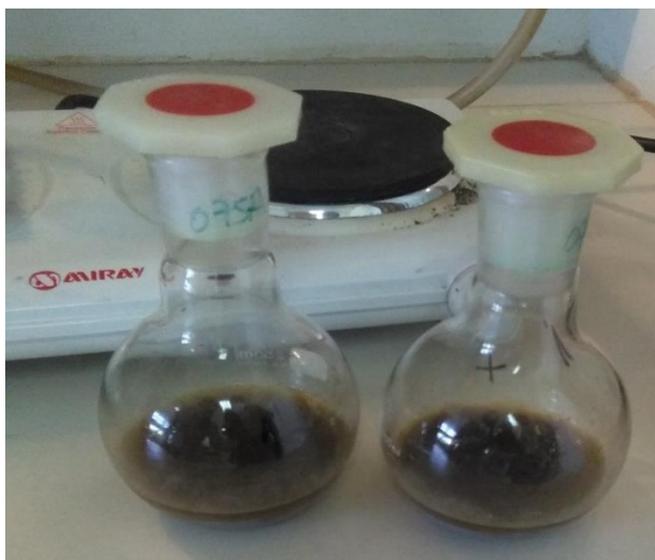


Figura 20. Digestión de la muestra T1.
Fuente: Elaboración propia.

Se debe tener en cuenta que esta cantidad de agua regia es suficiente solo para la oxidación de 0,5 g de carbono orgánico. Si existieran más de 0,5 g de carbono orgánico, en los 3 g de la submuestra, se adiciona 1 mL extra de ácido nítrico por cada 0,1 g de carbono orgánico de exceso. No se añade, en ningún caso, más de 10 mL de ácido nítrico. Se deja desarrollar la reacción antes de continuar.

Finalizadas las 16 horas de reposo, se conecta el refrigerante de reflujo al matraz, y se eleva lentamente la temperatura de la mezcla hasta la ebullición con reflujo (ver Figura 21). Este proceso demora 2 horas, pero se debe asegurar que la zona de condensación sea menor que 1/3 de la altura del refrigerante; después, se deja enfriar.



Figura 21. Ebullición de la muestra T1.
Fuente: elaboración propia.

Se lava el refrigerante del reflujo con 10 mL de ácido nítrico diluido, dejando escurrir en el matraz de reacción; luego se desmonta y se deja reposar con la finalidad de que se deposite la mayor parte del residuo insoluble. Cuidadosamente, se decanta sobre un papel de filtro el sobrenadante libre de sedimentos, recogiendo el filtrado en una fiola de 100 mL. Se lava el residuo insoluble en el papel de filtro con 10 mL de ácido nítrico diluido como máximo. Este filtrado se junta con el primero y se lleva a volumen con ácido nítrico diluido (ver Figura 22).



Figura 22. Filtración y obtención del extracto de la muestra T1.
Fuente: Elaboración propia.

Este extracto sirve para análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos traza, mediante el uso de cualquiera las técnicas de espectrometría atómica, como el FAAS o el GFAAS (AENOR, 2003).

Los reactivos y materiales de laboratorio a utilizar fueron descritos en los apartados 2.3.1 y 2.3.2.

Capítulo 3

Desarrollo experimental

3.1. Preparación de las muestras

Para empezar esta investigación se colectaron cinco muestras del suelo de la zona de estudio, descrita en 2.1, y se codificaron como T1, T2, T3, T4 y T5. Cada muestra, de aproximadamente 10 kg, se ha tomado teniendo en cuenta de que debe ser representativa de la zona muestreada (ver Figura 23).

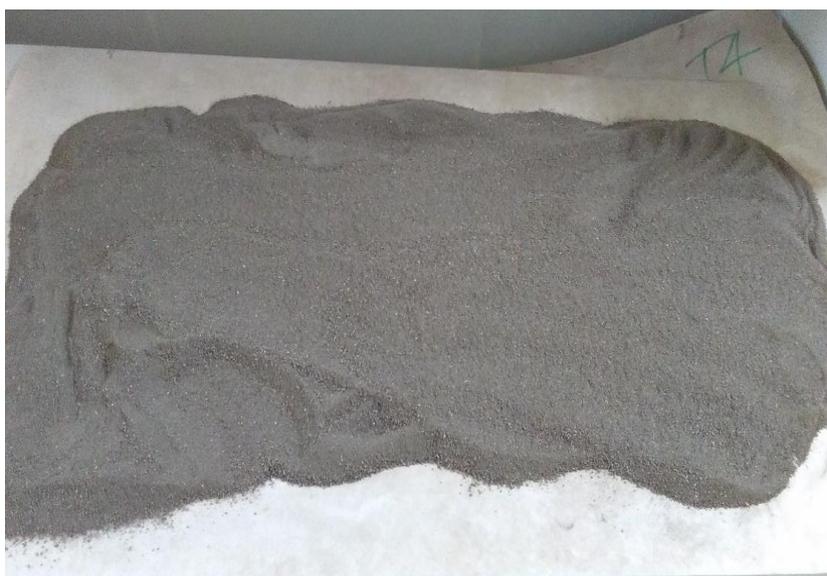


Figura 23. Muestra representativa T4.
Fuente: Elaboración propia.

En primer lugar fueron puestas a secar en laboratorio al aire libre, a temperatura ambiente y durante 24 horas. Posteriormente, con la ayuda de un rodillo de vidrio, se procedió a disgregar las muestras y a tamizarlas en un tamiz de nailon, con abertura de malla de 0,150 mm, para separar los componentes orgánicos e inorgánicos de gran tamaño (ver Figura 24). Previo a este proceso, se lavaron los instrumentos utilizados con ácido nítrico diluido y se enjuagaron con agua desionizada, a fin de eliminar eventuales contaminantes.



Figura 24. Muestra molida y tamizada.
Fuente: Elaboración propia.

Para la extracción de la fracción representativa de cada muestra, se procedió a reducirlas por el método de cuarteo hasta obtener submuestras representativas de 100 g cada una (ver Figura 25). Luego, se procedió a determinar los parámetros edáficos y físico-químicos de cada submuestra, tales como el pH, la conductividad eléctrica, la materia orgánica y la textura.

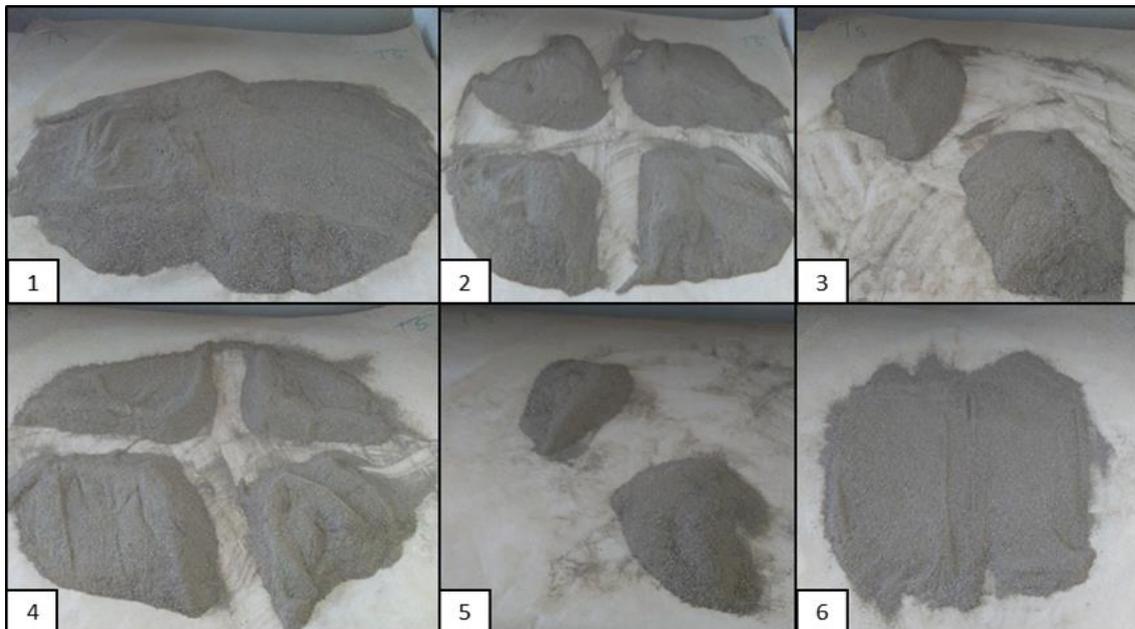


Figura 25. Reducción de la muestra T5 por el método de cuarteo.
Fuente: Elaboración propia.

3.1.1. Determinación del pH y la conductividad eléctrica

El pH es una de las propiedades físico-químicas más importante del suelo que determina la solubilidad y disponibilidad de nutrientes para las plantas, así como también, la actividad de los microorganismos, los cuales se encargan de mineralizar la materia orgánica, descomponiéndola y contribuyendo a la gradual liberación de nutrientes para las

planta; asimismo, determina la biodisponibilidad de elementos traza tóxicos en el suelo (Ramírez, 1997).

Según los valores de pH se puede clasificar el suelo en ácido, neutro o básico. Un suelo fuertemente ácido es aquel que tiene un pH menor que 5,0, esto indica que presenta escasez de bases. Un suelo moderadamente ácido es aquel que tiene un pH que varía de 5,0 a 6,0, esto indica una moderada deficiencia de bases. Un suelo ligeramente ácido es aquel que tiene un pH mayor que 6,0 y menor que 7,0. Un suelo neutro es aquel que tiene un pH de aproximadamente 7,0. Un suelo básico es aquel que tiene un pH mayor a 7,0. Un suelo alcalino es aquel que tiene un pH es mayor a 8,5 (Huerta, 2010).

Uno de los factores que provocan la acidez en el suelo es la descomposición de la materia orgánica formando ácidos orgánicos tales como el ácido carbónico (H_2CO_3), y ácidos inorgánicos, tales como el ácido sulfúrico (H_2SO_4) y el ácido nítrico (HNO_3) (Huerta, 2010).

La disminución de pH facilita la solubilidad de los elementos traza, que aparecen como cationes libres. Valores bajos de pH, entre 2,0 y 3,0, causan una considerable liberación de Fe, Al y Mn y de otros elementos traza, que en altas concentraciones pueden llegar a ser altamente tóxicos.

En condiciones oxidantes y aeróbicas se favorece la mineralización de la materia orgánica y, por lo tanto, favorece la liberación de elementos asociados a la materia orgánica, aumentando la movilidad de elementos como Hg, Zn, Pb, Cu y Cd (Hooda, 2010).

Por otro lado, la salinidad es importante para determinar la calidad del suelo, pues el exceso de sales afecta el rendimiento de los cultivos, la disponibilidad de nutrientes para las plantas y la actividad de los microorganismos en el suelo (USDA, 2014). La conductividad eléctrica es una medida de la concentración de sales solubles (salinidad) presentes en el suelo.

El incremento de la concentración de sales solubles en el suelo, facilita y aumenta la movilización y retención de los elementos traza, debido a que se originaría un intercambio iónico de estos elementos con los cationes sodio (Na^+) y potasio (K^+), dando lugar a que estos elementos puedan formar compuestos estables con los aniones cloruro (Cl^-) y sulfatos (SO_4^{2-}). Los elementos traza más propensos a formar estos compuestos son el Pb, Zn, Cu, Cd y Hg (Galán & Romero, 2008). Se recomienda que la conductividad eléctrica del suelo sea menor a 1 dS/m (Barbaro, Karlanian, & Mata, 2018).

En esta investigación, el pH y la conductividad eléctrica se determinaron por el método de extracción de pasta saturada o *Saturated Paste Extract* (SPE), el cual consiste en saturar la muestra de suelo con agua desionizada, y dejarlo reposar durante 30 minutos (ver Figura 26). Posteriormente, se filtra la muestra con ayuda de una bomba de vacío, extrayendo así, una solución o extracto saturado que contiene una pequeña fracción de los nutrientes presentes en cada muestra de suelo. Con ayuda de un pH-metro y un conductímetro se determinan el pH y la conductividad eléctrica.



Figura 26. Saturación de muestra con agua desionizada.
Fuente: Elaboración propia.

Para determinar el pH se utilizó un medidor de pH portátil, marca WTW modelo 3210 (ver Figura 27) y una sonda de medición de pH de electrodo de gel con sensor de temperatura, marca WTW modelo SenTix 41 (ver Figura 28).



Figura 27. Medidor de pH WTW 3210.
Fuente: Catálogo de instrumentos de medición (LambdaTech, 2014).



Figura 28. Electrodo WTW Sentix 41.
Fuente: Catálogo de instrumentos de medición y accesorios (WTW, 2018).

Para determinar la conductividad se utilizó un conductímetro portátil, marca WTW modelo Cond 3210 (ver Figura 29), y un electrodo de conductividad marca WTW modelo TetraCon 325 (ver Figura 30).



Figura 29. Conductímetro WTW Cond 3210.

Fuente: Catálogo de instrumentos de medición y accesorios (WTW, 2018).



Figura 30. Electrodo WTW TetraCon 325.

Fuente: Catálogo de instrumentos de medición y accesorios (WTW, 2018).

3.1.2. Determinación de la materia orgánica y carbono orgánico

La materia orgánica es considerada como uno de los principales indicadores de calidad de suelo debido a su efecto positivo sobre las propiedades físicas, químicas y biológicas, y el abastecimiento de nutrientes, los cuales mejoran la fertilidad del suelo (Eyherabide, Saíenz, Barbieri, & Echeverría, 2014). Comprende la fracción orgánica que

incluye residuos vegetales y animales en diferentes estados de descomposición, tejidos y células de organismos que viven en el suelo así como sustancias producidas por los organismos del suelo (Huerta, 2010).

La materia orgánica influye en la disponibilidad de elementos traza en el suelo, debido que contribuye positivamente a la capacidad de adsorción de los suelos, permitiendo retener mayor cantidad de elementos traza (Zeng, et al., 2011). Estos enlaces químicos generan la liberación de hidrogeniones (H^+), por tal motivo, se produce la disminución del pH en el suelo, permitiendo la movilización de los elementos traza y, a su vez, aumentando su solubilidad y por ende su biodisponibilidad, generando riesgos de contaminación (García, Moreno, Hernández, & Polo, 2002).

La materia orgánica y el carbono orgánico se determinaron por el método del ácido crómico basado en la calefacción espontánea por dilución del H_2SO_4 o método de Walkley-Black (Jackson, 1982), el cual consiste en la oxidación de la materia orgánica de la muestra mediante el calor generado por la reacción del dicromato de potasio con ácido sulfúrico concentrado. En este proceso se produce una reducción del dicromato, equivalente al contenido de C que es oxidado y el dicromato residual es luego titulado con sal ferrosa o sal de Mohr (ver Figura 31) (Eyherabide, Saínez, Barbieri, & Echeverría, 2014).

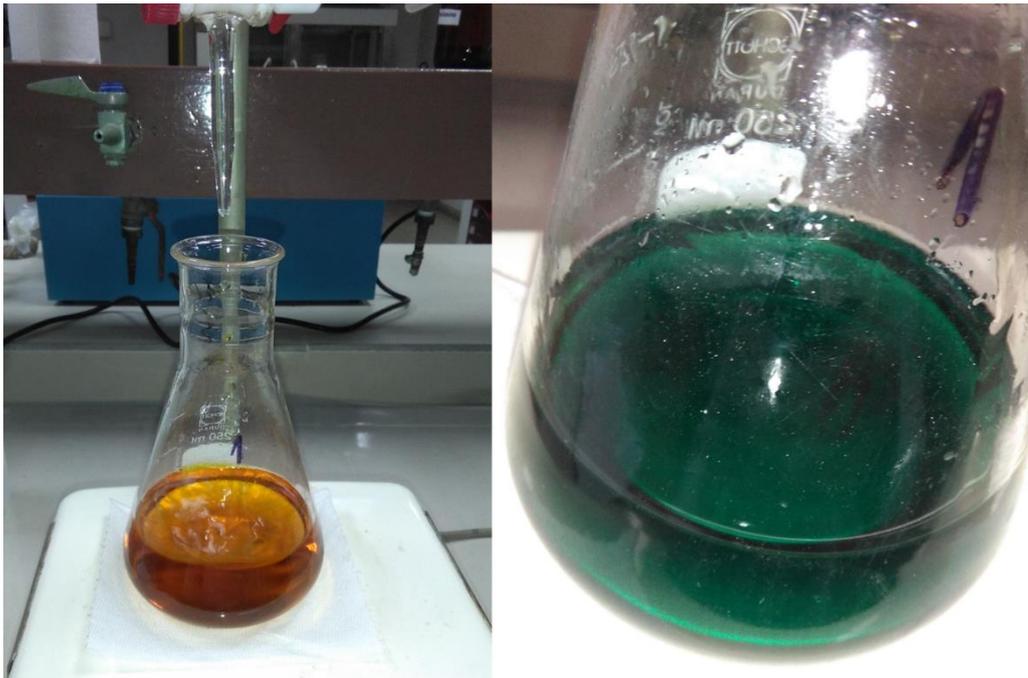


Figura 31. Titulación del dicromato de potasio.
Fuente: Elaboración propia.

3.1.3. Determinación de la textura

La textura es una propiedad física del suelo, determinada por la distribución y el tamaño de las partículas minerales inorgánicas que contiene en su estructura. Las partículas se clasifican, de acuerdo al tamaño del grano, en arena (entre 0,05 mm y 2 mm), limo (entre 0,002 mm y 0,05 mm) y arcilla (menores a 0,002 mm) (Huerta, 2010).

Los suelos arenosos se caracterizan por el gran tamaño de los poros entre partículas y su alta permeabilidad, lo que le permite el fácil movimiento del aire y drenaje del agua. (Rucks, García, Kaplán, Ponce de León, & Hill, 2004). Esto impide la retención de elementos traza y por ende facilita su movilidad, dando lugar a una posible contaminación del nivel freático, comprometiendo aguas subterráneas. (Galán & Romero, 2008).

Los suelos limosos se caracterizan por tener una buena capacidad de retención de agua y de adsorción de elementos traza; sin embargo, en menor proporción que los suelos arcillosos (Rucks, García, Kaplán, Ponce de León, & Hill, 2004). Los suelos arcillosos, en cambio, tienen una gran capacidad de adsorción de elementos traza, debido a que las partículas de arcilla, provenientes de una gran diversidad de minerales, atraen y retienen cationes, facilitando el intercambio iónico. Se caracteriza también, por su alta impermeabilidad, que impide el flujo de aire y agua (Huerta, 2010).

La textura se determinó por el método hidrométrico estandarizado según la Asociación Americana de Ensayo de Materiales (*American Society for Testing and Materials*, ASTM) 152H, el cual consiste en la determinación cuantitativa de la distribución de tamaños de las partículas mediante el uso un hidrómetro de suelo de vidrio de borosilicato o densímetro de Bouyoucos, construido según la norma ASTM 152H (ver Figura 32), con el fin de hallar el porcentaje de limo, arcilla y arena presente en una muestra (Rojas, 2016).



Figura 32. Equipo para el análisis de la textura.
Fuente: Elaboración propia.

3.2. Digestión de las muestras

Para la extracción de los elementos traza de cada submuestra representativa, se realizó el procedimiento descrito en la sección 2.4.2 por duplicado, utilizando la digestión con solución de agua regia tal como lo indica Norma Española UNE 77322 (AENOR, 2003), compuesta por una mezcla de ácidos concentrados nítrico y clorhídrico en una proporción

de 3:1. Esta solución es ampliamente utilizada ya que disuelve la mayoría de los constituyentes del suelo, a excepción de aquellos que están fuertemente enlazados a los minerales de silicato (Eyherabide, Saínz, Barbieri, & Echeverría, 2014).

3.3. Análisis por espectrometría por absorción atómica (AAS)

La cuantificación de los elementos traza se realizó con la técnica de espectrometría de absorción atómica de llama (FAAS), utilizando un espectrofotómetro marca Perkin-Elmer modelo 1100B (ver Figura 33).



Figura 33. Espectrofotómetro Perkin-Elmer 1100B.
Fuente: Elaboración propia.

Se emplearon lámparas de cátodo hueco (LCH) para cada uno de los elementos medidos (Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn); ajustando los parámetros de intensidad de corriente y mezclas de combustible comburente de acuerdo a las especificaciones del manual del instrumento. La mezcla más frecuente fue aire/acetileno 8:1 (L/min); para el caso del aluminio, se utilizó la relación óxido nítrico/acetileno 6:6,5 (L/min).

El uso del *flow spoiler* e *impact bead* (dispositivo usado para reducir el tamaño de las gotitas) depende de la cantidad esperada del elemento y de la longitud de onda, tal como lo indican las especificaciones del manual de instrumento.

Se diluyeron las muestras que exhibieron una alta concentración, con la finalidad de que el intervalo de concentraciones se encuentre dentro de la curva de calibración.

En la Tabla 14 se presentan las condiciones del instrumento para la lectura de cada elemento.

Tabla 14. Condiciones estándar para la lectura de cada elemento.

Elemento	Longitud de onda (nm)	Límite de detección (mg/L)	Estándar de chequeo (mg/L)	Estándares de calibración (mg/L)	Llama
Al	309,3	1,100	5,00	5,0 – 10,0	óxido nitroso / acetileno
Cd	228,8	0,016	0,75	0,5 – 1,0	aire / acetileno
Cu	324,8	0,077	4,00	2,5 – 5,0	aire / acetileno
Fe	248,3	0,100	5,00	4,0 – 8,0	aire / acetileno
Mn	279,5	0,030	1,50	2,5 – 5,0	aire / acetileno
Pb	217,0	0,079	4,00	2,5 – 5,0	aire / acetileno
Zn	213,9	0,018	1,00	2,5 – 5,0	aire / acetileno

Fuente: Elaboración propia.

Los estándares que se seleccionaron para la elaboración de las curvas de calibración están dentro del rango lineal para cada uno de los elementos cuantificados en las longitudes de onda utilizada, tal como se indica en el manual del instrumento.

Capítulo 4

Discusión de resultados

Los resultados de los análisis físico-químicos de las muestras recogidas, se presentan en la Tabla 15. Estos resultados indican que las cinco muestras corresponden a suelos franco arenosos, cuyo pH va de neutro a fuertemente ácido. Además, poseen buena capacidad de intercambio iónico y un elevado contenido de materia orgánica.

Tabla 15. Resultados de los análisis físico-químicos de las muestras de suelos.

Muestra	pH	Conductividad eléctrica (μS/cm)	Materia orgánica (%)	Carbono orgánico (%)	Arena (%)	Arcilla (%)	Limo (%)
T1	6,23	366	9,99	5,80	70,40	17,40	12,20
T2	7,61	1024	8,00	4,64	69,36	16,37	14,27
T3	6,9	1038	8,08	4,69	70,33	16,38	13,29
T4	4,71	473	7,87	4,57	71,35	15,87	12,78
T5	4,68	390	2,12	1,23	67,63	17,58	14,78

Fuente: Elaboración propia.

En la Tabla 16 se muestran las concentraciones promedio de los elementos traza extraídos mediante la digestión con solución de agua regia, de las muestras de suelo extraídas para la presente investigación.

Tabla 16. Concentraciones promedio de los elementos traza, en ppm y en porcentaje, de las muestras de suelos.

Muestra	ppm (mg/kg)					%	
	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn	Al	Fe
T1-Prueba*	2,29	1122,57	598,94	128,28	163,64	4,05	4,17
T1	2,31	1205,83	627,69	131,33	165,18	4,05	4,27
T2	3,64	3943,66	512,05	162,08	271,52	3,71	4,50
T3	4,20	4129,61	660,72	429,43	446,00	3,38	4,79
T4	2,31	718,55	238,48	214,75	140,40	2,56	5,04
T5	1,98	644,19	261,19	154,86	140,41	3,13	4,31
Promedio	2,79	1960,73	483,18	203,45	221,19	3,48	4,51

*Primer ensayo realizado a fin de probar el procedimiento.

Fuente: Elaboración propia.

En las Tablas 15 y 16 se puede observar que la concentración de los elementos traza se ve influenciada por la materia orgánica del suelo, el pH y la conductividad eléctrica. Dichos parámetros facilitan la retención de los elementos traza en la capa superficial del suelo; sin embargo, por tratarse de suelos franco-arenosos, tipo de suelo que

impide la retención de trazas e incrementa su movilidad hacia los niveles más bajos del suelo, existe una alta probabilidad de contaminación del nivel freático.

Los resultados mostrados en la Tabla 16, son similares a los resultados obtenidos en la publicación *Arsenic and Heavy metal contamination of soil and vegetation around a copper mine in Northern Peru* (Bech, et al., 1997) del anexo A, mostrados en la Tabla 17.

Tabla 17. Concentraciones promedio de los elementos traza, en ppm y en porcentaje, reportadas en la publicación de 1997.

Muestra	ppm (mg/kg)					%	
	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn	Al	Fe
S1	8,90*	69,00*	213,00	196,00	56,00*	9,14	5,95
S2	125,00	1874,00	356,00	285,00	224,00	6,66	5,09
S3	183,00	801,00	714,00	156,00	235,00	5,25	4,05
S4	352,00	5270,00	965,00	194,00	772,00	0,91	4,14
S5	499,00	2118,00	317,00	341,00	284,00	4,93	5,80
S6	201,00	1549,00	508,00	87,00	276,00	1,10	2,81
Promedio	272,00	2322,40	512,17	209,83	358,20	4,67	4,64

* No se incluyen en el promedio por presentar una elevada desviación.

Fuente: *Arsenic and Heavy metal contamination of soil and vegetation around a copper mine in Northern Peru* (Bech, et al., 1997).

Las concentraciones de Al encontradas en las muestras se encuentran dentro del rango típico de este elemento, que va de 1 % al 30 % (10 000 ppm a 300 000 ppm); pero, en comparación a la concentración promedio hallada en la publicación de 1997, la concentración promedio de Al ha disminuido en 25,45%. Además, el Al, debido a su comportamiento anfótero, es altamente soluble en medios fuertemente ácidos (pH < 5,0) y fuertemente básicos o alcalinos (pH > 8,5); por tal motivo, las concentraciones de aluminio en las muestras de suelo T1, T2 y T3 no se consideran potencialmente tóxicas; sin embargo, las concentraciones halladas en las muestras T4 y T5, cuyo pH es fuertemente ácido, se pueden considerar como potencialmente tóxicas.

Las concentraciones de Fe se encuentran dentro del rango típico para este elemento, que va del 2 % al 5 % (20 000 ppm a 50 000 ppm); pero, en comparación con los resultados presentados en la publicación de 1997, la concentración promedio del Fe ha disminuido en 2,73 %. Estas concentraciones no son consideradas potencialmente tóxicas para el ecosistema de la zona; aunque, si se considera que el Fe tiene la capacidad de formar compuestos con otros metales, inclusive con aquellos que se consideran tóxicos (véase 1.4.4), puede tener un impacto ambiental significativo.

Según la Agencia de Protección Ambiental, más conocida por sus siglas en inglés US EPA (ver Tabla 18), las concentraciones de Mn, halladas en la presente investigación, no son consideradas tóxicas para los mamíferos y las aves, pero, puede afectar la salud de las plantas. Las muestras de suelo T1, T2 y T3 arrojan valores de Mn de hasta 200 % por encima del límite ecológico para las plantas. La concentración promedio de Mn, comparada con la encontrada la publicación de 1997, ha disminuido en 5,66 %.

Las concentraciones de Zn encontradas en las muestras no representan ningún riesgo para los seres humanos, pero sí para el ecosistema de la zona. Estas concentraciones,

superan los estándares ecológicos determinados por la US EPA para las plantas, mamíferos y aves. Las mayores concentraciones de Zn se encuentran en las muestras T2 y T3, las mismas que poseen mayor conductividad eléctrica o salinidad. Tomando como referencia la muestra T3, dicho suelo supera lo permitido para las aves, los mamíferos y las plantas en 870 %, 465 % y 179 % respectivamente. Respecto a la publicación de 1997, la concentración promedio de Zn ha disminuido en 38,25 %.

La concentración de Cu de todas las muestras es elevada. Esta, supera los estándares ecológicos aceptables establecidos por la US EPA mostrados en la Tabla 18. Las muestras T2 y T3 son las que exhiben mayor concentración de Cu, las mismas que tienen mayor concentración de sales solubles y materia orgánica. Tomando como referencia la muestra T3, la concentración de Cu supera los estándares aceptables para las aves, mamíferos y plantas en 14 648 %, 8327 % y 5800 % respectivamente. En comparación con la publicación de 1997, la concentración promedio del Cu ha disminuido en 15,57 %.

Tomando en cuenta que el área de estudio es de uso agrícola, las concentraciones de Cd y Pb encontradas en estos suelos son superiores a los estándares establecidos en el Decreto Supremo 011-2017 del Ministerio del Ambiente (Cd = 1,4 ppm y Pb = 70 ppm). La muestra de suelo T3 posee mayores concentraciones de estos elementos, excede en 200 % y 513 % lo establecido para el Cd y Pb respectivamente. En comparación con los resultados de la publicación de 1997, la concentración promedio de Cd y Pb ha disminuido en 98,98 % y 3,04 % respectivamente.

Los estándares ecológicos de Cd y Pb determinados por la US EPA para mamíferos y aves son significativamente menores a los estándares establecidos para las plantas e invertebrado (ver Tabla 18); sin embargo, estos últimos son de gran importancia para las comunidades aledañas porque se dedican a la crianza y comercialización de aves de corral, ganado y productos derivados de estos; pero también forman parte de su cadena alimenticia, siendo esto un gran riesgo para su salud. La venta de sus productos, aún siendo expendidos por mecanismo legales, no asegura su calidad e inocuidad, responsabilidad de los gobiernos locales, los que normalmente no pueden verificar el cumplimiento del normatividad asociada a la seguridad alimentaria.

Tabla 18. Estándares ecológicos de los suelos determinados por la US EPA, en ppm.

	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn
Mamíferos	0,36	49,00	4000	56,00	79,00
Aves	0,77	28,00	4300	11,00	46,00
Plantas	32,00	70,00	220	120,00	160,00
Invertebrados	140,00	80,00	440	1700,00	120,00

Fuente: *United States Environmental Protection Agency* (US EPA, 2016)

En la Figura 34 se representa gráficamente las diferencias entre las concentraciones medidas en la presente tesis y aquellas medidas en la publicación *Arsenic and Heavy metal contamination of soil and vegetation around a copper mine in Northern Peru* (Bech, et al., 1997), mostrada en el anexo A.

Las concentraciones de los elementos traza analizados en la presente investigación, han disminuido a lo largo de los años, posiblemente por el efecto fitorremediador de las plantas de la zona, así como también, por las propiedades edáficas del suelo.

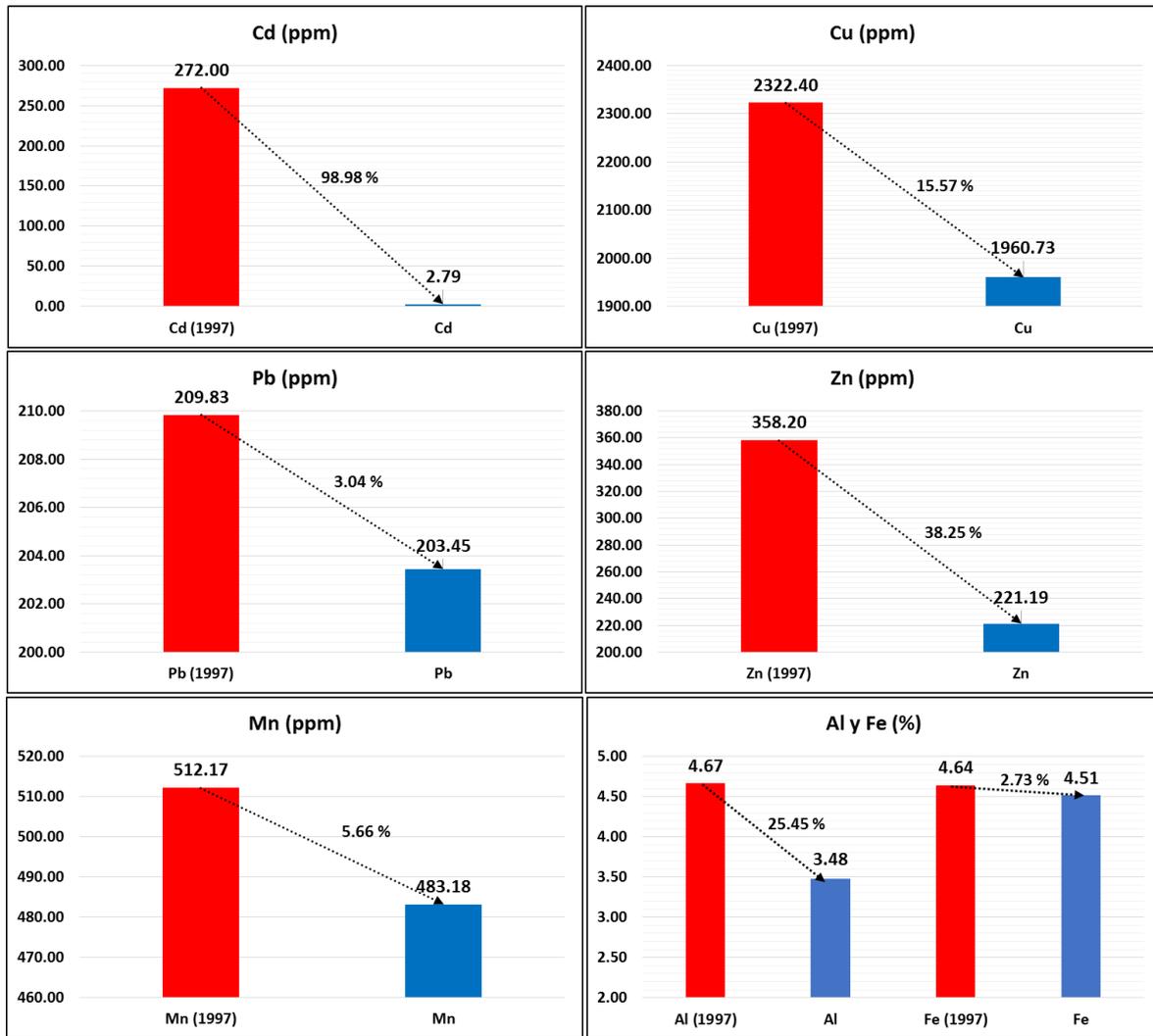


Figura 34. Diagrama comparativo entre los resultados obtenidos en 1997 y la presente investigación.
Fuente: Elaboración propia.

Conclusiones

El uso de reactivos que cumplen con los requisitos de pureza exigidos y la correcta elección de los materiales y equipos de laboratorio, brindados por el Laboratorio de Química de la Universidad de Piura, permitieron el éxito de la adecuación de la norma UNE 77322, lográndose extraer y analizar los elementos traza de las muestras en estudio.

Se esperaba que, en comparación con los resultados encontrados en 1997, exista una ligera disminución de los elementos traza: Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn, posiblemente originada por la mineralización de la materia orgánica. Esta disminución también puede deberse a la capacidad de adsorción y absorción de las plantas, y a la probabilidad de que exista contaminación del nivel freático que comprometería las aguas subterráneas, por tratarse de suelos franco arenosos.

Los elementos traza como el Al para las muestras T4 y T5 son potencialmente tóxicas por presentar pH fuertemente ácido. El Fe, aunque esté presente en un rango típico, su capacidad para formar compuestos con otros metales puede tener un impacto ambiental significativo. El Mn y el Zn no poseen concentraciones tóxicas para los seres humanos, pero sí puede afectar el ecosistemas; el Mn aunque no es tóxico para las aves y los mamíferos, sí afecta la salud de las plantas. El Cu supera los estándares establecidos por la US EPA, aún cuando su concentración ha disminuído en 15,57 % respecto a la investigación de 1997; también, las concentraciones de Cd y Pb superan los estándares establecidos.

La concentración anómala de elementos traza como el Cd, Cu y Pb, evidencia que se han realizado actividades mineras en zonas aledañas, particularmente, la extracción de metales no ferrosos.

Las concentraciones resultantes, inclusive menores a las de la publicación "*Arsenic and Heavy metal contamination of soil and vegetation around a copper mine in Northern Peru*" mostrada en el anexo A, suponen un potencial riesgo al ecosistema de la zona y por ende, a las comunidades aledañas; mismas que se dedican a la crianza de aves de corral y de ganado; al cultivo de frutos y vegetales; y a la comercialización de productos derivados de estos, productos que a su vez, forman parte de su régimen alimenticio. La comercialización de sus productos, aún siendo expendidos por mecanismos legales, no asegura su calidad e inocuidad, recayendo responsabilidad en los gobiernos locales, los que comúnmente no verifican el cumplimiento del normatividad asociada a la seguridad alimentaria.

Recomendaciones

El análisis desarrollado en esta investigación es muy útil para conocer el impacto ambiental que ocasionan en el suelo las diferentes actividades productivas y extractivas de la región (mineras, petroleras, agrícolas, pesqueras, etc.). Se recomienda su uso para determinar el nivel de contaminación del suelo y evaluar los posibles métodos de remediación ambiental, y así, mejorar los procedimientos de extracción, transformación y distribución de los recursos naturales y derivados.

Se recomienda el uso de la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). Este método no se ejecutó en esta investigación por ser muy costoso; pero, para una investigación a detalle, permite el rápido análisis de múltiples elementos con límites de detección en el rango de las partes por trillón (ppt).

Se recomienda realizar investigaciones similares a esta, pero asociadas al estudio de métodos de remediación de suelos contaminados, indispensables para reducir los riesgos de contaminación y lograr que el suelo esté apto para desarrollar otras actividades como las actividades agrícolas. Las técnicas de remediación de suelos más utilizadas a nivel mundial son la de inmovilización, lavado de suelo y fitorremediación.

Referencias bibliográficas

- ABC Color. (2011). *NY demanda a Gobierno por peligros ambientales en extracción de gas*. Obtenido de <http://www.abc.com.py/curiosidades/nydemanda-a-gobierno-por-peligros-ambientales-en-extraccion-de-gas-265330.html>
- Administración Pública y Control. (2018). *Aprueban protocolo de monitoreo de biosólidos*. Obtenido de <http://www.administracionpublicaycontrol.com.pe/?p=5687>
- AENOR. (1997). *Noma Española UNE 77303. Calidad del suelo - Pretratamiento de muestras para análisis físico-químico*. Madrid: AENOR.
- AENOR. (2003). *Noma Española UNE 77322. Calidad del suelo - Extracción de elementos traza solubles en agua regia*. Madrid, España: AENOR.
- Agriculturers. (2017). *Manejo de agroquímicos*. Obtenido de <http://agriculturers.com/tag/manejo-de-agroquimicos/>
- Alloway, B. (2013). Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. *Environmental Pollution*, 22, 3-613.
- Altavoz. (2016). *OMS: Lima es una de las ciudades más contaminadas de Latinoamérica*. Obtenido de <https://altavoz.pe/2016/05/14/15667/oms-lima-es-una-de-las-ciudades-mas-contaminadas-de-latinoamerica/>
- Andina. (2016). *Destruyen maquinaria en operativo contra la minería ilegal en Piura*. Obtenido de <https://andina.pe/agencia/noticia-destruyen-maquinaria-operativo-contra-mineria-ilegal-piura-596633.aspx>
- Araucaria. (2005). *Aireación del suelo*. Obtenido de <http://araucarias.blogspot.pe/2005/09/aireacin-del-suelo-la-aireacin-del.html>
- Arellano, S. (2000). *Estudio geológico ambiental y su relación con la explotación de los recursos minerales en la cuenca hidrográfica del río Piura*. Tesis para obtener el grado de Máster en Ingeniería Ambiental. Escuela de Postgrado de la Facultad de Ingeniería de Minas. Universidad Nacional de Piura. Piura, Perú.
- Barbaro, L., Karlanian, M., & Mata, D. (2018). *Importancia del pH y la Conductividad Eléctrica (CE) en los sustratos para plantas*. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria. Buenos Aires: Ediciones INTA.
- Bech, J; Poschenrieder, Ch; Llugany, M; Barceló, J; Tume, P; Tobias, F; Barranzuela, J; Vásquez, E. (1997). Arsenic and heavy metal contamination of soil and vegetation around a copper mine in Northern Peru. *Science of The Total Environment*, 203, 83-91.
- Bradl, H. (2005). Heavy metals in the environment: Origin, interaction and remediation. *Interface Science and Technology*(6), 1-265.
- Cuídate. (2018). *Efisema*. Obtenido de <http://www.cuidateplus.com/enfermedades/respiratorias/enfisema.html>

- Definición ABC*. (2018). Obtenido de <https://www.definicionabc.com/medio-ambiente/meteorizacion.php>
- Diario Correo. (2016). *El drama de los residuos sólidos en Lima*. Obtenido de <https://diariocorreo.pe/peru/el-drama-de-los-residuos-solidos-en-lima-662594/>
- Domínguez, M. (2009). *Elementos traza en el sistema planta-suelo: implicaciones para la ecología de especies leñosas y la restauración de zonas degradadas*. Universidad de Sevilla. Sevilla, España.
- Duffus, J. (2002). Heavy metals - a meaningless term? *Pure and Applied Chemistry*, 74(5), 793-807.
- El Comercio. (2015). *Relaves mineros del cerro El Toro ponen en riesgo a escolares*. Obtenido de <https://elcomercio.pe/peru/la-libertad/relaves-mineros-cerro-toro-ponen-riesgo-escolares-338343>
- Eyherabide, M., Saíenz, H., Barbieri, P., & Echeverría, H. (2014). Comparación de métodos para determinar carbono orgánico en suelo. *Ciencia del Suelo*, 32, 13-19.
- Fluence. (2017). *Estudio: Uso de efluentes en riego de cosechas superior a lo que se había pensado*. Obtenido de <https://www.fluencecorp.com/es/study-says-wastewater-use-in-crop-irrigation-higher-than-thought/>
- Galán, E., & Romero, A. (2008). Contaminación de suelos por metales pesados. *Macla*, 10, 48-60.
- García, C., Moreno, J., Hernández, M., & Polo, A. (2002). Metales pesados y sus implicaciones en la calidad del suelo. *Ciencia y Medio Ambiente - Fernando Valladares (ed.)*, 125-138.
- García, R., & Báez, A. (2012). Atomic Absorption Spectrometry (AAS). *Atomic Absorption Spectroscopy edited by Dr. Muhammad Akhyar Farrukh*, 5-12.
- González, D., Almendros, P., & Alvarez, J. (2009). Métodos de análisis de elementos en suelos: disponibilidad y fraccionamiento. *Anales de química*, 105(3), 205-212.
- González, W., & Mancini, H. (2003). *Ciencia de los materiales*. España: Ariel S.A.
- Hooda, P. (2010). *Trace elements in soils*. Chichester, Reino Unido: Blackwell Publishing Ltd.
- Huerta, H. (2010). *Determinación de propiedades físicas y químicas de suelos con mercurio en la región de San Joaquín, Qro., y su relación con el crecimiento bacteriano*. Universidad Autónoma de Querétaro, Estado de Querétaro.
- Irigoyen, M. (2015). *Gestión sostenible de los recursos naturales e industrias extractivas en la región Piura*. Lima, Perú: Consorcio de Investigación Económica y Social (CIES).
- Jackson, M. (1982). *Análisis Químico de Suelos* (4ta. ed.). Barcelona: Omega.
- Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace elements in soils and plants* (4ta ed.). New York: CRC Press.
- Kabata-Pendias, A., & Mukherjee, A. (2007). *Trace elements from soil to human*. Berlín, Alemania: Springer Science & Business Media.
- Krebs, R. (2006). *The history and use of our earth's chemical elements: A reference guide* (2da ed.). Westport, Estados Unidos: ABC-CLIO.
- La República. (2016). *Buscan frenar la minería ilegal en la región Piura*. Obtenido de <https://larepublica.pe/sociedad/961874-buscan-frenar-la-mineria-ilegal-en-la-region-piura>
- LambdaTech. (2014). *Catálogo de instrumentos de medición*. Obtenido de <http://lambdatech.me/en/Products/c/55f04c5870b9f>
- Medina, R., Valdés, S., & Gómez, M. (2010). *Agua para uso de laboratorios*. Instituto Nacional de Investigaciones en Metrología (INIMET), Ciudad de la Habana, Cuba.

- Medlineplus. (2018). *Osteomalacia*. Obtenido de <https://medlineplus.gov/spanish/ency/article/000376.htm>
- Meléndez, C. C. (2009). Espectrometría de fluorescencia de rayos X. *Synthesis*, 49, 1-4.
- Minería Chilena. (Agosto de 2014). *De la siderurgia a la pirometalurgia del cobre*. Obtenido de <http://www.mch.cl/reportajes/de-la-siderurgia-la-pirometalurgia-del-cobre/>
- Ministerio de Energía y Minas. (2017). *Anuario Minero 2016: Reporte estadístico*. Lima: MEM.
- Mirsal, I. (2008). *Soil pollution: Origin, monitoring & remediation* (2da ed.). Berlín, Alemania: Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH.
- Newton, D. (2010). *Chemical elements* (2da ed.). Michigan, Estados Unidos: Cengage Learning, Inc.
- Ossa, M., & Jorquera, H. (1984). *Cementos con cenizas volantes*. Obtenido de <http://materconstrucc.revistas.csic.es/index.php/materconstrucc/article/viewFile/956/1013>
- Ramírez, R. (1997). *Propiedades físicas, químicas y biológicas de los suelos* (Vol. 1). Bogotá.
- Rojas, A. H. (marzo de 2016). *La academia*. Obtenido de https://www.academia.edu/24095776/DETERMINACION_DE_TEXTURA_POR_EL_MTODO_DE_BOUYUCOS_MTODO_DEL_HIDROMETRO_ESTANDARIZADO_SEGUN_NORMA_ASTM-152H
- RT. (2015). *La OMS confirma que uno de los pesticidas más usados puede causar cáncer*. Obtenido de <https://actualidad.rt.com/ciencias/178438-oms-pesticida-popular-puede-causar-cancer>
- Rucks, L., García, F., Kaplán, A., Ponce de León, J., & Hill, M. (2004). *Propiedades físicas del suelo*. Universidad de la República, Facultad de Agronomía, Montevideo.
- Sánchez, I., Luxán, P., & Frías, M. (1986). La espectrometría de emisión con fuente de plasma de acoplamiento inductivo. *Materiales de Construcción*, 36(202), 31-46.
- Selinus, O., Alloway, B., Centeno, J., Finkelman, R., Fuge, R., Lindh, U., & Smedley, P. (2013). *Essentials of medical geology* (Revisada ed.). Dordrecht, Países Bajos: Springer Science & Business Media.
- Sposito, G. (2008). *The chemistry of soils* (2da ed.). New York, Estados Unidos: Oxford University Press.
- Tafesse, S. (2014). Heavy metals in contaminated soil: Sources & washing through chemical extractants. *American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences (ASRJETS)*, 10(1), 54-60.
- Tchounwou, P., Yedjou, C., Patlolla, A., & Sutton, D. (2012). Heavy metals toxicity and the environment. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, 101, 133-164.
- ThermoElemental. (2001). *AAS, GFAAS, ICP or ICP-MS? Which technique should I use?* (Vol. 1). Massachusetts.
- Thomas, R. (2004). *Practical guide to JCP-MS*. New York, Estados Unidos: Marcel Dekker.
- Tiller, K. (1989). Heavy metals in soils and their environmental significance. *Advances in soil science*, 113-137.
- US EPA. (2016). *United States Environmental Protection Agency*. Obtenido de <https://www.epa.gov/chemical-research/interim-ecological-soil-screening-level-documents>

- USDA. (Mayo de 2014). *Soil electrical conductivity*. Obtenido de https://www.nrcs.usda.gov/Internet/FSE_DOCUMENTS/nrcs142p2_052803.pdf
- Volke, T. V. (2005). *Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación*. México: Instituto Nacional de Ecología.
- WTW. (2018). *Catálogo de instrumentos de medición y accesorios*. Obtenido de <https://www.wtw.com/en/products/product-categories>
- Wuana, R., & Okieimen, F. (2011). Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *International Scholarly Research Network: Ecology, 2011*, 1-20.
- Zeiner, M., Rezić, I., & Steffan, I. (2007). Analytical methods for the determination of heavy metals in the textile industry. *Kemija u industriji/Journal of Chemists and Chemical Engineers, 56*(11), 587–595.
- Zeng, F., Ali, S., Zhang, H., Ouyang, Y., Qiu, B., Wu, F., & Zhang, G. (2011). The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants. *Environmental Pollution, 159*(1), 84-91.

Anexo

Anexo A: Arsenic and Heavy metal contamination of soil and vegetation around a copper mine in Northern Peru (Bech, et al., 1997).



The Science of the Total Environment 203 (1997) 83–91

**the Science of the
Total Environment**
An International Journal For Scientific Research
Into the Environment and Its Relationship with Man

Arsenic and heavy metal contamination of soil and vegetation around a copper mine in Northern Peru

Jaume Bech^a, Charlotte Poschenrieder^b, Mercè Llugany^b, Juan Barceló^{b,*},
P. Tume^a, F.J. Tobias^a, J.L. Barranzuela^c, E.R. Vásquez^c

^aChair of Soil Science, Faculty of Biology, University of Barcelona, Avda. Diagonal 645, E-08028 Barcelona, Spain

^bPlant Physiology Laboratory, Science Faculty, Autonomous University of Barcelona, E-08193 Bellaterra, Spain

^cSection of Industrial Processes and Analysis, Engineering Faculty, Piura University, Piura, Peru

Received 13 February 1997; accepted 8 May 1997

Abstract

At present, very little information is available on either the environmental impact or the biogeochemistry of mine sites in Latin America. Here we present preliminary results on contamination of soils and plants around a copper mine in the Andes of Northern Peru. Plants and soils were sampled at six sites ranging from low (S1) to high phytotoxicity (S6); samples were analysed for concentrations of As and heavy metals. Stepwise multiple regression analysis was used in order to determine the soil factors that significantly influenced As and metal availability. High As and Cu concentrations in soil extracts (ammonium acetate-EDTA), in addition to low pH and high Al availability, seem to be the most important soil factors that limit plant performance around the mine. A high organic matter content favoured Cu and Al extractability. Nevertheless, phytotoxicity was more intense at sites with low organic matter concentrations. Unusually high concentrations of As and metal concentrations were detected in leaves of some species (e.g. in *Bidens cynapiifolia* up to 1430 µg/g dry wt. As, 437 Zn, 620 Cu, 6510 Al and 5.7% Fe) while others (e.g. *Eriochloa ramosa*) more effectively restricted metal transport to the shoots. These plant species seem interesting for future investigations on both metal tolerance mechanisms and revegetation of contaminated soils at the numerous mine sites located at high altitudes in equatorial regions. © 1997 Elsevier Science B.V.

Keywords: Arsenic; Copper; Heavy metal; Metal tolerance; Soil contamination; Mining

* Corresponding author. Tel.: +34 3 5811267; fax: +34 3 5812003; e-mail: j_barcelo@cc.uab.es

1. Introduction

Mining activities have a considerable impact on the environment. Besides the local disturbance of the soil profile and structure, a more widespread contamination of soils, vegetation and water courses by toxic concentrations of metals and metalloids can occur (Down and Stocks, 1977; Wilmoth et al., 1991). The type of metal contamination around copper mines mainly depends on the composition of the mined Cu ore and the accompanying gangue. Increased concentrations (0.1% or higher) of Cu, Zn, Pb, Co, Ni, Cd, As and others have been reported from several sites and those high metal concentrations in soils are known to have strong uptake selection by the natural vegetation (Ernst, 1974 and references therein).

The Peruvian Andes are very rich in ore deposits (Cardozo and Cedillo, 1990) and an important mining activity has developed there. However, at present very little information is available on either the environmental impact or the biogeochemistry of the mine sites.

Native farmers, living downstream of the copper mine investigated in this study, have observed unidentified toxic effects in natural vegetation and crop plants. Health problems of the inhabitants and cattle in the zone downstream of the mine have been attributed to the ingestion of drinking water and plants contaminated by the mining activity. As far as we know, no chemical analysis of contaminated soils and plants around the mine has been reported. Several factors make field work in this zone extremely difficult. Among these, the difficulty of accessibility to the mine, remotely located at an altitude of 2600 m in the Andes, deserves special mention.

The main objectives of the present investigation were not only to identify the metals and metalloids that may be responsible for phytotoxic effects in this zone, but also to provide the first results which may contribute to the very small volume of biogeochemical data available for Latin America in comparison to that recorded for North America, Europe or Africa (Brooks, 1993).

2. Materials and methods

2.1. Site description and sampling

The copper mine is located in the Canchaque district of the department of Piura (Northern Peru) in the Western Andes (lat 04°58'S; long 79°45'W) at an altitude of 2600 m (Fig. 1). The main Cu ore extracted in the mine is chalcopyrite (CuFeS_2) with a Cu content of 0.6–3%. Associated with the chalcopyrite, arsenopyrite (FeAsS), pyrite (FeS_2) and other sulphide minerals are also present. The main gangue minerals are black tourmaline [$\text{XY}_3\text{Z}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{O},\text{OH},\text{F})_4$] where usually X is Na, Ca or a vacancy, Y is Al, Li, Fe^{2+} , Fe^{3+} and many other cations and Z is Al, Mg and Fe^{3+} , quartz (SiO_2) and actinolite [$\text{Ca}_2(\text{Mg},\text{Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH},\text{F})_2$]. Among the accessory minerals, bornite, molybdenite and wolframite are present (Gómez La Torre, unpublished results).

The climate diagram (Fig. 2), drawn with data from the nearest, comparable meteorological station that provides reliable temperature and precipitation data (Huarmaca, lat 05°34'09''S; long 79°31'23''W; altitude 2194 m), is typical for equatorial orobiomes, i.e. zones at high altitudes (Walter and Breckle, 1984) with almost constant monthly mean temperatures. Rainfall is highest in summer (January–March), while the drought period occurs in late autumn (June) and winter (July–September). The predominant vegetation in the zone is the Andean rainforest formed by shrubs and trees (*Yuglans* sp., *Crutors callicarpae-folius*, *Erythrina* sp., *Ficus* sp., etc.), epiphytic lichens (*Tillandsia usneoides*) and orchids.

The local environmental impact of the mining activity is clearly observed by changes in species composition (absence of trees) and density of the vegetation cover around the mine. Due to the difficulties mentioned in the introduction, an exhaustive sampling was impossible and six sampling sites with apparently different degrees of contamination were chosen by eye, according to the following selection criteria: vegetation

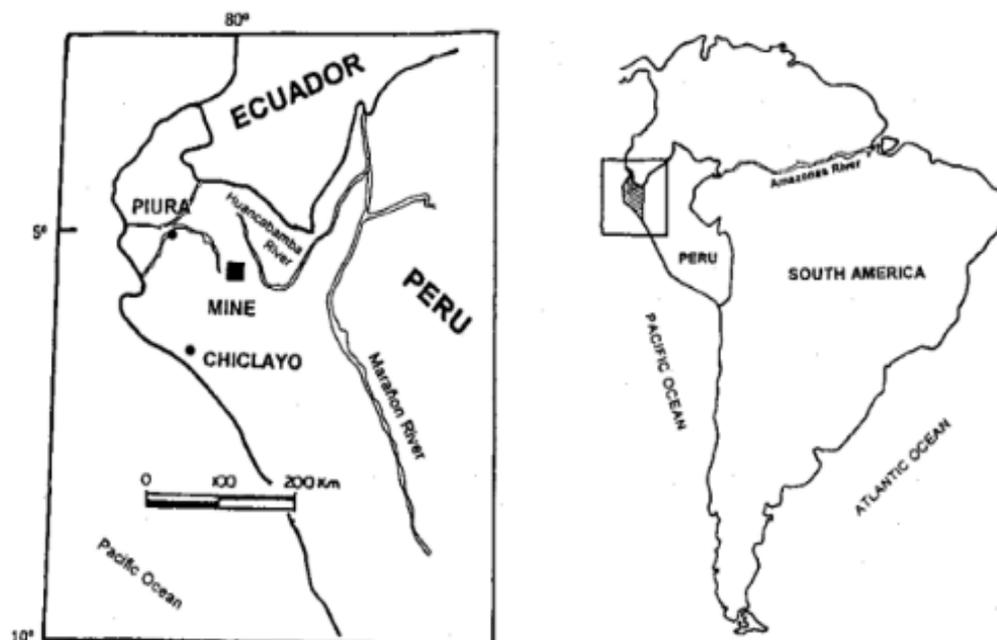


Fig. 1. Localization of the copper mine (Mina Turmalina, Canchaque).

cover, soil colour and texture, phytotoxicity symptoms in the form of chlorosis and stunting, distance to the mine and predominant direction of wind. At each site, numbered S1 to S6 from apparently low to high contamination, surface (10 cm depth) soil samples were taken in triplicate. A variable number of plant species (1–5) were collected at each site: *Bidens cynapiifolia* HPK, Asteraceae (S1, S2, S3); *Miconia lutescens* (Bonpl.) DC, Melastomataceae (S1, S6); *Stellaria cuspidata* Willd, Caryophyllaceae (S4); *Paspalum racemosum*, Poaceae (S4, S5); *Paspalum tuberosum* Mez (S5); *Eupatorium* sp., Asteraceae (S5); *Eriochloa ramosa* (Retz.) Kunze, Poaceae (S5); *Spergularia grandis* (Pers) ST Hil., Caryophyllaceae (S5).

2.2. Soil analysis

After removal of large stones, air dried soil samples were sieved (2 mm) and analysed for physical properties, pH (H₂O), organic matter, C/N ratio and electrical conductivity by standard methods. Aqua regia extracts were used for the estimation of pseudototal soil metals (ISO/CD 11466), while the so-called available fraction was

analysed using ammonium acetate-EDTA (NH₄OAc-EDTA) extracts according to Cottencin et al. (1979). Concentrations of Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr and V in the extracts were determined by ICP-ES (Yvon JY38-VHR). Limits of determination (99% confidence interval) were 100 µg/l for As, Pb and Al and 25 µg/l for Cd, Zn, Mn and Fe. Arsenic was determined at line 189.042, where no interference with argon plasma occurs.

2.3. Plant analysis

All plant material was carefully washed with tap water, followed by 0.01 N HCl and distilled water. The concentrations of metals in the tap water were below EC guideline values for drinking water and did not significantly contribute to metal contamination of the plant samples. The dried (65°C) plant material was then wet ashed (HNO₃/HClO₄/H₂SO₄ = 10:1:1) and analysed by ICP-ES for Al, As, B, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb and P. Titanium concentrations in acid (HNO₃/HClO₄/H₂SO₄ = 10:1:1) digests of soil samples and plant material were analysed by ICP-

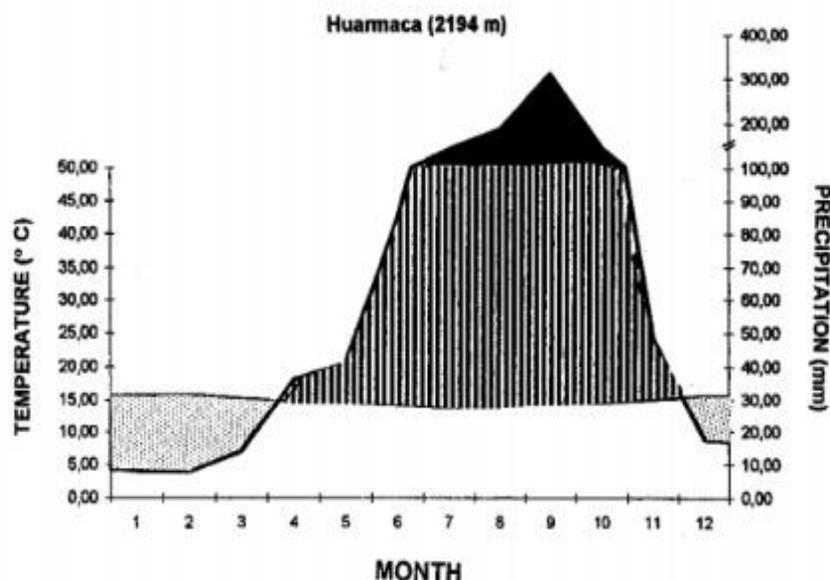


Fig. 2. Climate diagram from the nearest, comparable meteorological station (Huarmaca). Note that the months shown on the abscissa are numbered from July (month 1) to June (month 12), because the meteorological station is located in the southern hemisphere.

ES and used as an indicator of soil contamination of plant material according to Cary et al. (1986). Soil and plant Ti concentrations ranged from 0.08 to 0.52% and from 22 to 460 $\mu\text{g/g}$, respectively. The individual value for contamination by soil particles of each leaf sample was taken for correcting its metal concentration and the leaf metal concentrations shown are corrected values.

2.4. Statistics

All soil and plant analysis data are for triplicate samples from each site. Stepwise multiple regression analysis was performed (Sokal and Rolf, 1981) in order to describe the factors that may explain both the increased metal availability in the soil extracts and the increased metal concentrations in the plant material. Only factors that were significant at the $P \leq 0.05$ level were used for the multiple regression equations.

3. Results

The soils from different sampling sites at the copper mine highly differed in texture, pH and

Table 1
Selected properties of soils sampled around the copper mine

Sample Site	Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)	pH (H ₂ O)	E.C. ¹ (dS/m)	O.M. ² (%)	C/N (%)
S1	16.7	44.7	38.5	5.22	0.10	11.0	12.8
S2	19.2	55.3	25.5	4.95	0.12	23.4	16.0
S3	25.4	43.3	31.3	4.42	0.15	15.6	14.8
S4	85.4	10.1	4.5	5.86	0.36	2.3	11.0
S5	48.9	28.7	22.4	5.19	0.38	4.1	10.7
S6	86.9	6.9	6.2	3.33	0.65	2.3	13.8

¹ Electrical conductivity.

² Organic matter.

organic matter content (Table 1). The organic matter content and pH values were lowest and the proportion of coarse soil fraction was highest on the mine spoil heap (site S6).

At all sample sites pseudototal (aqua regia) and extractable Ba, Cr, Ni, Sr and V concentrations (data not shown) were below the range of values above which toxicity is considered to be possible (Kabata-Pendias and Pendias, 1992). Potentially phytotoxic total As, Cd and Cu concentrations were found in most of the soil samples (Table 2).

Table 2
Pseudototal (aqua regia extract) arsenic and metal concentrations in soil sampled around the copper mine.

Sample site	As	Concentrations (mg/kg)						%	
		Cd	Zn	Cu	Pb	Mn	Fe	Al	
S1	143	8.9	56	69	196	213	5.95	9.14	
S2	1927	125	224	1874	285	356	5.09	6.66	
S3	2790	183	235	801	156	714	4.05	5.25	
S4	5247	352	772	5270	194	965	4.14	0.91	
S5	7670	499	284	2118	341	317	5.80	4.93	
S6	3052	201	276	1549	87	508	2.81	1.10	

Excepting Pb, Fe and Al, the lowest metal and As total soil concentrations were found at Site 1. Even at this site, As and Cd concentrations were above 'normal' total concentrations (Alloway, 1995). However, in the $\text{NH}_4\text{OAc-EDTA}$ extracts from this site As and Cd were not detectable (Table 3). The highest extractable concentrations of As, Cd, Mn and Fe were found on the highly acidic (pH 3.3) spoil heap at site S6 (Table 3), while extracts from soils at sites S2 and S4 rendered the highest concentrations for Cu and Mn, respectively.

The soil factors that significantly influenced extractable As and metal concentrations in the soils are shown in the linear stepwise multiple regression analysis in Table 4. Only the extractability of Zn was significantly related to its total soil concentration. Total Fe concentrations negatively influenced Mn extractability, while that of Fe was positively related to total soil As. Low pH favoured extractability of As, Fe and Al. Contrastingly, Mn concentrations in the extracts in-

Table 3
 $\text{NH}_4\text{OAc-EDTA}$ extractable arsenic and metal concentrations (mg/kg) in soils around the copper mine. (n.d., not detectable)

Sample site	As	Concentrations (mg/kg)						
		Cd	Zn	Cu	Pb	Mn	Fe	Al
S1	< 0.25	< 0.05	0.08	0.48	0.61	0.83	10	98
S2	0.95	0.07	0.84	53	1.6	1.0	35	119
S3	4.2	0.14	1.5	6.0	1.7	3.4	53	158
S4	7.0	0.26	5.9	16	4.9	10	28	7.9
S5	3.9	0.12	1.0	36	1.6	0.50	52	44
S6	13	3.8	1.4	6.0	0.61	7.1	71	15

creased with pH values. Soil texture largely determined As extractability, while extractable concentrations of Al and Cu increased with soil organic matter content (Table 4).

Plants from all sites exhibited above the 'normal' (Alloway, 1995) average leaf As and Cu concentrations (Table 5). Unusually high leaf Fe and Al concentrations were also found on most sites. Average leaf concentrations of Zn and Mn were slightly above 'normal' at sites S2 and S3, respectively. At all sites, leaf Cd concentrations were below detection limits ($< 1.2 \mu\text{g/g}$) and Pb, Ni, Cr and B concentrations were not above 'normal' levels (data not shown).

Significant linear relationships between average leaf As or Cu concentrations and extractable soil As or Cu were found (Table 4). The average leaf Zn concentrations were not significantly correlated with any of the soil factors determined in the study, but a significant relation with leaf Cu concentrations was established. Leaf Al concentrations were also positively related to leaf Cu; however, low soil pH had a more important influence as indicated by the standardized form of the regression equation (Table 4). Leaf Mn concentrations were positively influenced by the pseudototal soil Mn concentrations and, to a lesser extent, by the clay content of soils.

Different plant species differed largely in As and metal leaf concentrations. Among the Poaceae growing at the site with the highest total As soil concentration (S5), *Eriochloa ramosa* accumulated significantly lower As concentrations than *Paspalum* species, *P. racemosum* and *P. tuberosum* (Table 6). *Bidens cynapiifolia* from Site 3 exhibited considerably higher leaf As concentrations than *Eupatorium* sp., the other Asteraceae species found at Site 5. The most remarkable species differences were observed for Al, Fe and Mn leaf concentrations (Table 6).

4. Discussion

Both soil and plant mineral analysis data indicate that high As and Cu concentrations, in addition to low pH leading to high Al availability, are probably the most important chemical factors

Table 4

Soil (NH₄OAc-EDTA extractable) and leaf concentrations as a function of some physical and chemical soil properties. Subscripts tot, ext, and leaf refer to soil pseudototal, soil NH₄OAc-EDTA extractable and leaf metal concentrations, respectively

Linear stepwise multiple regression equation ^a	Standardized form	Multiple R ²	P
Soil extractable			
As = 24.50 - 2.86 pH - 0.27 clay	-0.51 pH - 0.75 clay	0.9323	< 0.02
Zn = -0.80 + 0.0084 Zn _{tot}		0.9699	< 0.001
Mn = 6.11 - 4.17 Fe _{tot} + 3.53 pH	-1.28 Fe _{tot} + 0.78 pH	0.9184	< 0.01
Fe = 134.12 + 0.0051 As _{tot} - 22.85 pH	-0.92 pH + 0.62 As _{tot}	0.9592	< 0.01
Cu = 11.62 - 0.51 Al _{ext} + 4.44 O.M.	-1.60 Al _{ext} + 1.84 O.M.	0.8156	< 0.07
Al = 4.70 + 6.57 O.M.		0.7583	< 0.03
Leaf concentrations			
As = 470.79 + 95.69 As _{ext}		0.6976	< 0.04
Cu = 41.47 + 8.91 Cu _{ext}		0.8031	< 0.02
Mn = -1119 + 2.02 Mn _{tot} + 30.08 clay	1.17 Mn _{tot} + 0.84 clay	0.8920	< 0.05
Al = 14360 - 2820 pH + 9.66 Cu _{leaf}	-0.80 pH + 0.65 Cu _{leaf}	0.9357	< 0.02
Zn = 84.52 + 0.57 Cu _{leaf}		0.6519	< 0.01

^a Only factors that were significant at the $P \leq 0.05$ level were included in the regression equations.

Table 5

Average As, P and metal concentrations in leaves of plants sampled around the copper mine

Sample site	($\mu\text{g/g}$)					(mg/g)	
	As	Zn	Cu	Mn	Al	Fe	P
S1	111	90	41	357	674	3.40	1.78
S2	649	437	617	209	6509	0.58	1.76
S3	1433	338	100	1448	2273	1.66	1.37
S4	1063	257	202	808	407	4.46	1.83
S5	760	92	194	318	329	1.54	1.41
S6	1651	131	142	226	6800	4.97	2.13

limiting plant performance around the copper mine. Although inorganic and waste forms of As are much less toxic than organic sources, the soil As concentrations found here are much higher than the average toxicity threshold of 40 mg/kg established for crop plants (Sheppard, 1992). Increased As concentrations in soils and plants affected by mining activities have been frequently reported (Wild, 1974; Porter and Peterson, 1975; De Koe, 1994).

The high leaf As concentrations and the significant correlation between NH₄OAc-EDTA extractable soil As and leaf As concentrations (Table 4) found in this study also show that the arsenopyrite derived soil As is largely available to

plants. However, in the soils with total As concentrations far beyond normal background levels, the available As fraction was much more influenced by soil texture and pH than by the total soil As concentration. The strong negative influence of soil clay content on As availability and phytotoxicity has been explained by the high correlation between the soil contents of clay and amorphous Fe and Al oxides and by the observation that Fe and Al oxides strongly adsorb As (Wauchope and McDowell, 1984; Adriano, 1986). The highest extractable As concentrations in this study were found at sites with the lowest clay contents (S4 and S6).

Acidification, due to oxidation of the sulphidic tailings (Marshman et al., 1995), further enhanced As availability (sites S3 and S6). With strongly acidic pH the As-binding species such as Fe and Al oxycompounds become more soluble (O'Neill, 1995) and As extractability increased.

The range of shoot As concentrations found in the species of this study were within those reported for *Agrostis* species from acidic mine soils from the Jales gold mine in Portugal (De Koe, 1994) and from mine wastes in the U.K. (Porter and Peterson, 1975).

Highest As concentrations were found in dead

Table 6

Range of As and metal concentrations in selected plant species sampled at different sites around the copper mine. Mean values ($n = 3$) for species sampled at only one site are given

Species	Concentrations ($\mu\text{g/g}$ dry wt.)					(%)
	As	Zn	Cu	Mn	Al	Fe
<i>Miconia lutescens</i>	112–1650	58–131	37–142	226–442	6410–6800	1.85–4.97
<i>Bidens cynapiifolia</i>	130–1430	89–437	36–620	209–412	618–6510	0.58–5.67
<i>Paspalum racemosum</i>	1530–5280 ^a	275–604	188–1880 ^a	1210–1490 ^a	489–12125 ^a	6.68–7.08
<i>Paspalum tuberosum</i>	1130	61	300	40	183	0.96
<i>Spergularia grandis</i>	1175	92	334	68	1036	2.60
<i>Stellaria cuspidata</i>	589	239	275	400	326	2.24
<i>Eupatorium sp.</i>	461	140	105	1285	26	1.50
<i>Eriochloa ramosa</i>	317	61	88	65	317	0.82

^a High values of upper limit due to presence of dead leaves in the samples; these sample values were not used for calculation of average values in Table 5.

leaves of *Paspalum racemosum* (Table 6). However, even in green leaves As concentrations were substantially higher than in roots, where up to 500 ppm As were found (data not shown). Similar results have been reported for *Agrostis canina* and it has been suggested that accumulation of As in older leaves is a means for avoiding toxic concentrations in growing tissues (De Koe et al., 1988). This tolerance strategy seems restricted to only some Poacean species because all other species from our study, including the Poacean *Eriochloa ramosa*, and also *Agrostis castellana* from the Jales gold mine in Portugal described by De Koe et al. (1988), accumulated more As in roots (data not shown) than in shoots.

Taking into account both the toxicity of As to man and cattle (Hapke, 1991; Léonard, 1991) and the halo effect of As (O'Neill, 1995), which may cause increased soil As concentrations in a waste area around the mine as well as As contamination of river sediments and water, the health problems observed downstream from the Canchaque copper mine may be attributed to As. Analysis of drinking water and crop soil should be performed to confirm this.

High Cu and Al concentrations are expected to be mostly a local problem to the vegetation in the near vicinity of the mine. The Cu and Al leaf concentrations found in most of the species of this study were unusually high, even for metallophytes. Although foliar absorption of trace elements from the atmosphere cannot be excluded

(Ormrod, 1984), the correction of leaf metal concentrations for soil particle contamination may justify the assumption that most of the metal was taken up by roots and translocated to the leaves. Soil extractability of both Cu and Al was largely favoured by soil organic matter (Table 4). Both Cu and Al form organic complexes which seem to be less phytotoxic than the free metal ion species (Bloom et al., 1979; Stevenson and Fitch, 1981). The activity of both free Al and Cu ions increases in acid substrates with low organic matter content (Ross, 1994). Accordingly, at the acid spoil heap at site S6, with lower extractable Cu and Al concentrations and lower organic matter content than at site S2, plant growth was visibly more restricted than at site S2. However, high As availability, proton toxicity and unfavourable soil structure may also be responsible for the bad plant performance at site S6, in addition to Al and Cu toxicity.

Average leaf Al and Zn concentrations at the different sites were significantly related to leaf Cu. This may suggest a common uptake and transport strategy for these metals. However, considering the leaf metal concentrations of the individual species it seems clear that the plant species growing around the copper mine have developed different strategies to cope with the high soil metal concentrations. Leaf concentrations of As, Cu and Al linearly increased with extractable soil metal concentrations in *Bidens cynapiifolia*; i.e. *B. cynapiifolia* behaved as an indicator species sensu

Baker (1981). Tolerance of unusually high leaf metal concentrations must imply effective internal detoxification mechanisms. However, the absence of *B. cynapiifolia* from the apparently more phytotoxic sites S4, S5 and S6, suggest that this tolerance strategy was not sufficient to overcome the extreme conditions on the soils with low organic matter content. Among the species found on these sites only *Miconia lutescens* and, to a lesser extent, *Spergularia grandis* accumulated high Al concentrations in green leaves, while all other species seemed to exclude Al at least from the shoots or, as *P. racemosum*, accumulated it in dead leaves. *Paspalum tuberosum*, *Spergularia grandis* and *Stellaria cuspidata* seem able to translocate considerable Cu concentrations to the shoots, while *Miconia lutescens*, *Eupatorium* sp. and *Eriochloa ramosa* were more effective in excluding Cu from shoots. *Eupatorium* sp. also effectively excluded Al, while the Mn leaf concentration was considerably increased in this species. If further investigations using controlled metal supply in nutrient solutions confirm these tolerance strategies, these species may be a very interesting material not only for the investigation of heavy metal tolerance mechanisms, but also for the revegetation of the numerous mine sites located at high altitudes in equatorial regions.

Acknowledgements

The authors are very grateful to Prof. Dr. Freddy Zuñiga for classifying the plant material and to the Spectroscopy Service of Barcelona University for technical assistance. Travel expenses and lodging of Prof. Dr. Bech were provided by the Autonomous Government of Catalonia and the University of Piura, respectively. This work was partially supported by the Spanish Government (DGICYT PB 94-0738-CO2-01).

References

- Adriano DC. Trace elements in the terrestrial environment. New York: Springer Verlag, 1986:533.
- Alloway BJ, editor. Heavy metals in soils, 2nd ed. London: Blackie Academic and Professional, 1995:368.
- Baker AJM. Accumulators and excluders — strategies in the responses of plants to heavy metals. *J Plant Nutr* 1981;3:643–654.
- Bloom PR, McBride MB, Weaver RM. Aluminium organic matter in acid soils: buffering and solution aluminium activity. *Soil Sci Soc Am J* 1979;43:488–493.
- Brooks RR. Geobotanical and biogeochemical methods for detecting mineralization and pollution from heavy metals in Oceania, Asia and the Americas. In: Markert B, editor. Plants as biomonitors. Indicators for heavy metals in the terrestrial environment. Weinheim: VCH, 1993:127–153.
- Cary EE, Grunes DL, Bohman UR, Sanchirico CA. Titanium determination for correction of plant sample contamination by soil. *Agron J* 1986;78:933–936.
- Cardozo M, Cedillo E. Geologic-metallogenetic evolution of the Peruvian Andes. In: Fontboté L, Amstutz GC, Cardozo M, Cedillo E, Frutos J, editors. Stratabound ore deposits in the Andes. Berlin: Springer-Verlag, 1990:37–60.
- Cottenie A, Camerlynck R, Verloo M, Daesp A. Fractionation and determination of trace elements in plants, soil and sediments. *Pure Appl Chem* 1979;52:45–53.
- De Koe T, Rozema J, Broekman RA, Otte ML, Ernst WHO. Heavy metals and arsenic in water, sediment and plants near the Jales gold and silver mine in North Portugal. In: Orio AA, editor. Environmental contamination. Edinburgh: CEP Consultants, 1988:152–154.
- De Koe T. Arsenic resistance in submediterranean *Agrostis* species. Ph.D. Thesis, Free University of Amsterdam, 1994.
- Down CG, Stocks J. Environmental impact of mining. London: Applied Science Publishers, 1977:371.
- Ernst WHO. Schwermetallvegetation der Erde. Stuttgart: Gustav Fischer Verlag, 1974:193.
- Hapke H-J. Effects of metals on domestic animals. In: Merian E, editor. Metals and their compounds in the environment. Occurrence, analysis and biological relevance. Weinheim: VCH, 1991:531–546.
- Kabata-Pendias A, Pendias H. Trace elements in soils and plants, 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 1992:315.
- Léonard A. Arsenic. In: Merian E, editor. Metals and their compounds in the environment. Occurrence, analysis and biological relevance. Weinheim: VCH, 1991:751–774.
- Marshman N, Jeffery J, Salomons W. Release of heavy metals and acid from tailings deposits in tropical environments. In: Lekkas TD, editor. International Conference on Heavy Metals in the Environment, vol. 1. Edinburgh: CEP Consultants, 1995:27–29.
- O'Neill P. Arsenic. In: Alloway BJ, editor. Heavy metals in soils. London: Blackie Academic and Professional, 1995:105–121.
- Ormrod DP. Impact of trace element pollution on plants. In: Treshow M, editor. Air pollution and plant life. Chichester: John Wiley and Sons, 1984:291–319.
- Porter EK, Peterson PJ. Arsenic accumulation by plants on mine waste. *Sci Total Environ* 1975;4:365–371.
- Ross SM. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils. In: Ross SM, editor. Toxic metals in soil-plant systems. Chichester: John Wiley and Sons, 1994:63–152.

- Sheppard SC. Summary of phytotoxic levels of soil arsenic. *Water Air Soil Pollut* 1992;64:539-550.
- Sokal RR, Rolf FJ. *Biometry*, 2nd ed. New York: WH Freeman, 1981:859.
- Stevenson FJ, Fitch A. Reactions with organic matter. In: Loneragan JF, Robson AD, Graham RD, editors. *Copper in soils and plants*. Sydney: Academic Press, 1981:69-95.
- Walter H, Breckle S-W. *Ökologie der Erde*, vol. 2. *Spezielle Ökologie der Tropischen und Subtropischen Zonen*. Stuttgart: Gustav Fischer Verlag, 1984:461.
- Wauchope RD, McDowell LL. Adsorption of phosphate arsenate, methane arsonate and cacodylate by lake and stream sediments: comparison with soils. *J Environ Qual* 1984;13:499-504.
- Wild H. Arsenic tolerant plant species established on arsenical mine dumps in Rhodesia. *Kirkia* 1974;9:234-264.
- Wilmoth RC, Hubbard SJ, Burckle JO, Martin JF. Production and processing of metals: their disposal and future risks. In: Merian E, editor. *Metals and their compounds in the environment. Occurrence, analysis and biological relevance*. Weinheim: VCH, 1991:19-65.