

00550

UNAM
POSGRADO



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

8

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS QUÍMICAS

Evaluación de la capacidad bioindicadora de
elementos metálicos en los hongos silvestres comestibles
Clavariadelphus truncatus y *Boletus edulis*

T E S I S
PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A
Q. JORGE LUIS LÓPEZ ZEPEDA



C.U., México, D.F.

2002

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

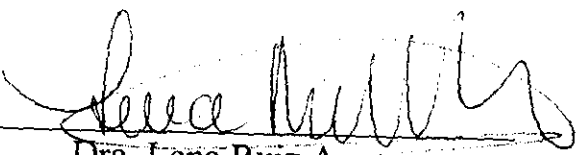
Jurado asignado:

Presidente	Dr. Rafael Villalobos Pietrini
Vocal	Dra. Ma. Isabel Benigna Gaso Prada
Secretario	Dra. Josefina De Gyves Marciniak
Primer suplente	Dra. Ofelia Mortón Bermea
Segundo suplente	Dra. Martha Patricia García Camacho

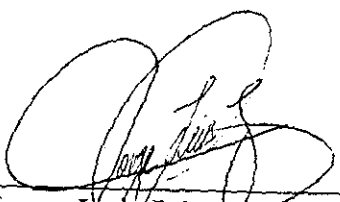
Sitios donde se desarrollo el tema:

Laboratorios de Fluorescencia de Rayos X y de Absorción Atómica de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación, Facultad de Química, UNAM. Laboratorio de Plasma Acoplado Inductivamente-Espectrometría de Masas, Instituto de Geofísica, UNAM. Laboratorio de Vigilancia Radiológico Ambiental, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.

Asesora:

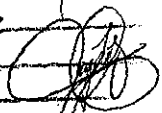

Dra. Lena Ruiz Azuara

Sustentante:


Q. Jorge Luis López Zepeda

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Dirección General de Bibliotecas de la
en formato electrónico e impreso el
mi trabajo recepciona!

Jorge Luis López Zepeda
19/11/02


Agradecimientos

A la Dras. Lena Ruiz Azuara, Isabel Gaso Prada y Ma. Esther de la Rosa Duque por su guía y apoyo en la realización de esta tesis.

A la Dra. Lena Ruiz, Dr. Rafael Villalobos, Dra. Isabel Gaso, Dra. Josefina de Gyves, Dra. Ofelia Mortón y Dra. Martha Patricia García por sus observaciones y aportaciones al trabajo escrito.

A la M. en C. Araceli Tovar, M.en C. Patricia Altúzar, Dra. Leticia Baños, Dra. María Castellanos, Dra. Isabel Gaso y Dra. Ofelia Mortón, por el apoyo prestado para llevar a cabo la parte experimental de esta investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y a la Dirección General de Estudios de Posgrado por la beca otorgada durante mis estudios.

CONTENIDO

	Pág.
Abreviaturas y símbolos	6
Resumen	7
1. Introducción	9
2. Antecedentes	12
2.1 Circulación de metales en el suelo	12
2.1.1 El ambiente suelo	12
2.1.2 Elementos metálicos en el suelo	12
2.1.3 Fuentes de elementos metálicos en el suelo	14
2.1.4 Ciclo químico de metales en el suelo	17
2.2 Incorporación de metales en hongos macroscópicos	21
2.2.1 Metales en hongos macroscópicos	21
2.2.2 Fuentes de elementos metálicos para los hongos	23
2.2.3 Factores que influyen en la composición e incorporación de metales en hongos	25
2.2.4 Efectos nocivos para los seres vivos debido al consumo y a la composición elemental de los hongos	27
2.2.5 Normatividad	28
2.3 Relaciones de concentración	29
2.3.1 Bioacumulación y bioamplificación	29
2.3.2 Bioindicación y biomonitoreo	30
2.3.3 Relación de concentraciones suelo-hongo	32
2.4 Análisis instrumental	34
2.4.1 Fundamentos de las técnicas analíticas empleadas	34
2.4.2 Ventajas y desventajas de las técnicas analíticas utilizadas	35
3. Objetivos	36
3.1 Justificación	36
3.2 Objetivo general	36
3.3 Objetivos particulares	36

4. Materiales y métodos	38
4.1 Equipos	38
4.2 Muestreo	38
4.2.1 Descripción de la zona de muestreo	38
4.2.2 Colecta de muestras	38
4.3 Preparación de muestras	39
4.3.1 Preparación de muestras de suelos para análisis por fluorescencia de rayos X	42
4.3.2 Preparación de una muestra del hongo <i>Clavariadelphus truncatus</i> para su análisis por absorción atómica	43
4.3.3 Preparación de muestras para análisis por ICP-MS	43
4.3.4 Preparación de muestras para análisis por espectrometría gama	44
4.4 Determinación de concentraciones elementales en suelos y hongos	44
4.5 Análisis estadístico	47
5. Resultados y discusión	48
5.1 Características de desempeño de los métodos empleados en los análisis	48
5.2 Contenido elemental en suelos	49
5.3 Contenido elemental en hongos	56
5.4 Transferencia suelo-hongo de elementos químicos y bioacumulación	63
6. Conclusiones	68
7. Referencias	71
Apéndice A	78

Abreviaturas y símbolos

Bq	Bequerelio
°C	Grado Celsius
cm	Centímetro
g	Gramo
K	Grado Kelvin
keV	Kiloelectrón-voltio
kg	Kilogramo
km	Kilómetro
kN	Kilonewtons
L	Litro
mg	Miligramo
mL	Mililitro
mm	Milímetro
µg	Microgramo
µL	Microlitro
µm	Micrómetro
nm	Nanómetro
<i>n</i>	Número de mediciones
ppb	Partes por billón
ppm	Partes por millón
p/v	peso/volumen
<i>r</i>	Coefficiente de correlación
s	Segundo
<i>s</i>	Desviación estándar de las mediciones
<i>t</i>	Valor particular de la distribución <i>t</i> de <i>Student</i>
\bar{x}	Media aritmética de las mediciones

Resumen

En México existen pocos estudios relacionados con la utilización de hongos macroscópicos como bioindicadores de elementos químicos.

Ante tal situación, el principal propósito de este trabajo fue evaluar la capacidad bioindicadora de Cs, ^{137}Cs y ^{40}K en los hongos silvestres comestibles *Clavariadelphus truncatus* y *Boletus edulis*, ya que de poseer dicha capacidad, podrían emplearse para detectar cambios en la concentración de uno o más de estos elementos en el medio. Para lograr el objetivo anterior, se analizaron varias muestras de cada especie de hongo y de suelos subyacentes a ellos (todas colectadas en zonas boscosas del Estado de México y de la Ciudad de México) por plasma acoplado inductivamente—espectrometría de masas y por espectrometría gama. Posteriormente se calculó la relación de concentraciones, RC, para cada elemento analizado en cada una de las muestras de hongos (el valor de RC se obtuvo dividiendo la concentración del elemento en el hongo entre la concentración mediana del elemento en los suelos). Por último, para aquellos elementos en los que siempre se obtuvo una RC mayor que 1 (lo que es un indicador de bioacumulación de los mismos por parte del hongo), se trató de encontrar alguna correspondencia entre los contenidos elementales en los sustratos y en los especímenes asociados a éstos.

Uno de los objetivos particulares de la presente investigación fue determinar (con ayuda de las RC respectivas) que elementos metálicos podrían ser bioacumulados por los hongos. Con esta finalidad, se llevó a cabo el análisis de Cs, ^{137}Cs y ^{40}K en 8 especies más (*Morchella esculenta*, *Cantharellus cibarius*, *Gomphus floccosus*, *Amanita caesarea*, *Agaricus campestris*, *Agaricus sylvicola*, *Cortinarius caerulescens* y *Boletus erythropus*), todas ellas comestibles, empleando las técnicas arriba mencionadas; asimismo, por absorción atómica, se obtuvieron las concentraciones de Na, Ca, Sr, Mn, Fe, Cu, Zn, Al y Pb en una muestra de *Clavariadelphus truncatus*. Para obtener las RC de estos últimos elementos fue necesario analizar por fluorescencia de rayos X todos los suelos colectados (en estas últimas muestras, también se cuantificaron K, Rb, Mg, Ba, Y, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Co, Ni, Si, P y As).

En relación con los resultados de composición en *Clavariadelphus truncatus*, otro de los objetivos particulares fue valorar si la bioacumulación de alguno de los metales cuantificados en este hongo podría representar un riesgo para la salud de los consumidores, para lo cual se compararon las cantidades elementales encontradas con las respectivas concentraciones límite en productos vegetales.

Por otra parte, las concentraciones de Cs, ^{137}Cs y ^{40}K de todas las especies de hongos se sometieron a un análisis de correlación, con objeto de establecer si uno de estos elementos pudo haber influido positiva o negativamente sobre la incorporación de los otros dos.

Entre las conclusiones que se desprendieron del análisis de los resultados se pueden mencionar las siguientes.

Primeramente, *Clavariadelphus truncatus* mostró cualidades para ser empleado como bioindicador para ^{40}K y ^{137}Cs y *Boletus edulis* para ^{40}K .

Todas las especies bioacumulaban ^{40}K ; las especies saprófitas tendieron a bioexcluir al Cs y al ^{137}Cs , mientras que las micorrícicas los bioacumulaban en cantidades variables.

Con relación al aspecto toxicológico, ninguno de los contenidos elementales de *Clavariadelphus truncatus* constituye un peligro para la salud de los consumidores de esta especie.

Del análisis estadístico de los datos de Cs, ^{137}Cs y ^{40}K en hongos, se encontró un alto coeficiente de correlación entre los niveles del par Cs- ^{137}Cs . Esta correlación es útil desde el punto de vista predictivo, ya que a partir de la medición del contenido de uno de estos elementos, se puede estimar la concentración del otro (siempre que se analice una muestra de las consideradas en este estudio).

Por último, los datos de composición en suelos y hongos, permitieron tener una idea más clara de la circulación de elementos metálicos (estables y radioactivos) en el ambiente y en especial en los bosques.

1. Introducción

La circulación de elementos metálicos en el ambiente es un fenómeno de interés científico y general, ya que al no ser biodegradables tienden a acumularse en el medio y por la toxicidad de muchos de ellos, incluso cuando se encuentran a concentraciones bajas, representan un peligro potencial para los seres vivos (Fifield y Haines, 1996).

No obstante, los metales están presentes en cada uno de los grandes reservorios del planeta (litósfera, hidrósfera, atmósfera, e incluso en la biósfera), donde muchos de ellos se han incorporado luego de prolongados y complejos procesos. En los seres vivos, por ejemplo, la selección de cada elemento se ha dado con base en su abundancia y su biodisponibilidad, así como en las necesidades fisiológicas de los diversos organismos (da Silva y Williams, 1991).

A las fuentes naturales de elementos metálicos, como son por ejemplo la meteorización y el vulcanismo, se suman hoy en día las aportaciones de origen antropogénico, principalmente a través de la quema de combustibles fósiles y de la liberación al medio de desechos de producción por parte de gran variedad de industrias. Evidentemente, esto modifica las cantidades de entrada de metales en los reservorios y la acumulación puede llevar a un problema de contaminación.

En la litósfera, las dos principales fuentes naturales de aporte de metales son los procesos de meteorización de la roca madre y la depositación seca de partículas provenientes de la atmósfera, aunque igualmente estas partículas pueden tener origen antropogénico. No importando cual es la vía por la que los elementos metálicos se incorporan al suelo, una vez que están en él, éstos pueden tener diferentes destinos dependiendo de los factores físicos específicos del sustrato, así como de los factores climáticos particulares de la zona. De manera general, los metales pueden estar ligados firmemente a las partículas constituyentes del suelo o pueden moverse libremente en disolución si es que son solubles en agua o si están unidos a moléculas que también lo sean.

Los metales que pueden moverse libremente en el suelo, eventualmente son susceptibles de ser incorporados inicialmente por las especies que se desarrollan directamente en él. Así, los microorganismos que toman sus nutrimentos de la disolución del suelo, incorporan muchos iones libres distintos o compuestos de coordinación formados por los metales y las sustancias ahí presentes. Lo mismo sucede con seres vivos más complejos, como es el caso de las plantas y los hongos. De estos últimos organismos, se tiene el conocimiento de que algunas especies pueden llegar a absorber y acumular cantidades apreciables de ciertos metales, incluyendo isótopos naturales y artificiales, incluso en concentraciones superiores a las que comúnmente se encuentran en las plantas, por lo que en tales casos resulta interesante probar si los hongos son útiles como bioindicadores de contaminación en los hábitats donde se desarrollan (Kalač y Svoboda, 2000).

Una manera relativamente sencilla de evaluar si una determinada especie de hongo es capaz de bioacumular cierto elemento es a través del cálculo del factor de transferencia o relación de concentraciones, que se define como la concentración de un elemento en el hongo dividida entre la concentración del mismo elemento en el suelo sobre el que se desarrolla. Si el cociente obtenido es mayor de uno se puede suponer que el hongo está bioacumulando el elemento en cuestión (Yoshida y Muramatsu, 1998).

Una vez que una especie es catalogada como bioacumuladora, se convierte en candidata a ser empleada como bioindicadora siempre que cumpla con los requisitos de ser abundante y común en las áreas de interés y poseer una variación intraespecífica pequeña en su capacidad de absorción y acumulación del elemento o compuesto químico de interés (Aruguete et al., 1998).

Por lo señalado al principio, no hay que olvidar que los elementos metálicos no son biodegradables, lo que implica que al ser incorporados por los hongos comestibles, tienen la tendencia a bioacumularse y a bioamplificar su concentración a lo largo de la cadena alimenticia. Esto puede llegar a convertirse en un riesgo para la salud de los organismos consumidores, incluyendo por supuesto a las poblaciones humanas (Barcan et al., 1998).

Es necesario destacar que existen pocos estudios específicos sobre la composición elemental de los suelos en México, por lo cual las determinaciones analíticas aquí presentadas constituyen un aporte interesante, sobre todo para futuras investigaciones en las cuales se requieran valores complementarios y no sólo la composición promedio de la corteza terrestre.

De manera similar, con excepción de la investigación realizada por Gaso et al. (2000b), en el país prácticamente no existen reportes acerca de los niveles de elementos químicos en hongos comestibles. Por el contrario, en otras regiones, principalmente de Europa central, Europa oriental y Japón, desde hace varios años se han venido haciendo estudios relacionados no sólo con la composición química, sino también con aquellas especies que pueden ser empleadas como bioindicadoras de contaminación y con las que pueden representar un peligro para la salud de los grupos humanos que se alimentan con ellas de manera frecuente; por lo tanto, es necesario e importante comenzar a promover este tipo de investigaciones en México, donde se consume gran variedad de especies de hongos comestibles que representan un objeto de estudio relevante tanto desde el punto de vista ambiental como toxicológico.

Por todo lo anterior, el objetivo de este trabajo fue obtener datos de concentración confiables y reproducibles de varios elementos metálicos en muestras de distintos suelos y en diferentes especies de hongos comestibles colectados en la parte central de México, utilizando para tal propósito las técnicas de fluorescencia de rayos X, plasma acoplado inductivamente-espectrometría de masas, espectrometría gama y absorción atómica, con la finalidad de establecer los patrones de concentración en los suelos y en los hongos, identificar las posibles fuentes y vías de aporte de elementos para ambos, calcular las relaciones de concentración para el sistema suelo-hongo, evaluar la capacidad bioindicadora de los hongos comestibles y por último, predecir las repercusiones para la salud humana debido al consumo de estos organismos.

Con el fin de alcanzar los objetivos planteados, se eligieron para hacer los análisis químicos algunos elementos metálicos que son conocidos por ser esenciales para la vida, así como otros que pueden ser considerados como tóxicos.

Las muestras de suelo y de hongos han sido colectadas o tienen su origen en sitios boscosos pertenecientes a los estados de México, Puebla, Morelos y Distrito Federal, sobre los cuales puede existir cierto impacto debido a actividades antropogénicas. Las especies de hongos comestibles han sido seleccionadas con base en investigaciones previas que las perfilan como buenas candidatas en cuanto a la absorción y acumulación de los elementos seleccionados para el estudio (Gaso, 1998; Gaso et al., 1998, 2000a,b).

Adicionalmente, se cuenta con muestras pertenecientes a colectas de distintos años, lo que permite hacer una valoración temporal de la circulación de elementos en los diferentes ecosistemas forestales.

Por último, los datos obtenidos permiten comenzar a discernir la relación existente entre la concentración de metales en los hongos y la concentración de metales en el suelo adyacente, lo cual es un prerequisite para intentar comprender el papel que juegan los hongos en la absorción y en la circulación de elementos metálicos en los bosques.

El presente trabajo está dividido en 7 capítulos. Después de la introducción, en el capítulo 2, se mencionan las fuentes y se explican los procesos responsables de la composición y de la especiación química en los suelos y en los hongos macroscópicos. Se incluye también una sección en la que se comenta sobre el aspecto normativo de las concentraciones elementales en los hongos y al final se describen brevemente los fundamentos de las técnicas analíticas que se emplearon. En el capítulo 3 se plantean las principales razones que sustentan la presente investigación, así como también se definen los objetivos a cumplir en la misma. En el capítulo 4, se hace una descripción de la zona de muestreo, de la manera como se hizo la colecta y la preparación de muestras, así como del procedimiento de análisis en cada técnica. Los niveles elementales en las muestras y los cocientes de concentraciones se presentan y se analizan en el capítulo 5. Las conclusiones sobre la composición elemental en suelos y hongos, la bioacumulación de ciertos elementos en estos organismos y el posible uso de algunas especies como bioindicadoras, entre otras, se encuentran en el capítulo 6. Finalmente, en el capítulo 7 se listan las referencias bibliográficas y hemerográficas citadas a lo largo de todo el texto.

2. Antecedentes

2.1 Circulación de metales en el suelo

2.1.1 El ambiente suelo

El suelo es el producto de una serie de procesos de meteorización física, química y pedoquímica que tienen lugar en las rocas expuestas sobre la superficie terrestre. Estos procesos dan lugar a una mezcla heterogénea de componentes orgánicos e inorgánicos, cuya proporción depende de los factores que intervienen directamente en la formación del suelo tales como la escala de tiempo, el clima, la topografía, la biota y los materiales generadores (Donahue et al., 1981; Sposito y Page, 1984).

El contenido de materia orgánica en los suelos depende directamente del balance entre la velocidad de producción de materia vegetal y la velocidad en la cual estos materiales son descompuestos por completo a CO_2 y H_2O . Así, generalmente en las regiones calientes y húmedas como los trópicos, aun cuando la producción de biomasa vegetal es grande, las condiciones del suelo llevan a la descomposición rápida y completa de la misma, por lo cual existe un contenido bajo de materia orgánica. Por el contrario, en zonas con clima frío el contenido de materia orgánica es alto, debido a que la descomposición se encuentra inhibida o es lenta (Sposito y Page, 1984).

La materia orgánica del suelo se puede clasificar en dos grandes grupos: materiales húmicos y materiales no húmicos. Éstos últimos comprenden restos intactos o parcialmente degradados de animales, vegetales y microorganismos. Con el tiempo, los productos de degradación dan lugar a las sustancias húmicas, que son compuestos orgánicos complejos de alto peso molecular. Todos estos compuestos comparten la característica de poseer una estructura polimérica apolar y un anillo aromático con diversos grupos funcionales (Waring y Running, 1998).

La fase sólida inorgánica del suelo incluye minerales primarios (provenientes de manera directa de la roca madre), minerales secundarios (generados por medio de los procesos de meteorización a partir de los minerales primarios) y componentes amorfos, de los cuales los óxidos hidratados de Fe, Mn y Al son los más comunes (Fifield y Haines, 1996).

En la mayoría de los suelos, cerca del 80% de la composición total del material que le da origen está conformada por óxidos hidratados de Si, Al y Fe (Sposito y Page, 1984).

2.1.2 Elementos metálicos en el suelo

En la matriz del suelo se encuentra, bajo distintas formas químicas, gran variedad de elementos. La presencia y abundancia relativa de cada uno de ellos está en estrecha relación con los factores que tienen influencia directa en la formación del suelo, ya mencionados al inicio. No obstante, es común que estén presentes en mayor proporción aquellos elementos que son más abundantes en la corteza terrestre, como O, Si, Al, H, Na, Fe, Ca, Mg y K (Hesterberg, 1998). A su vez, que la corteza tenga a estos elementos como sus principales

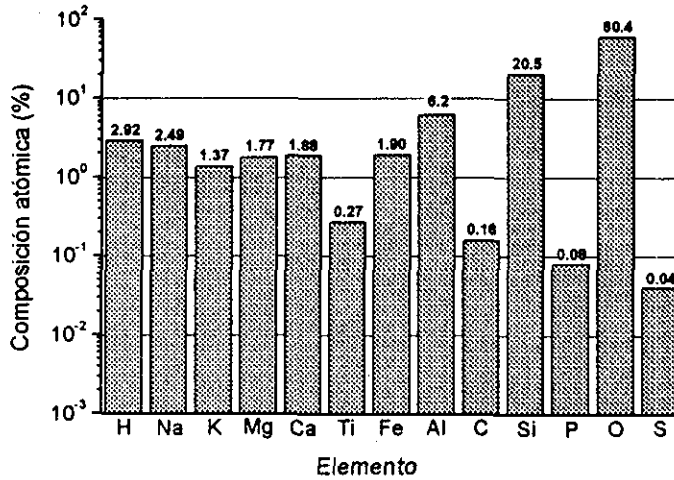


Figura 2.1. Composición elemental de la litósfera. La cantidad de cada elemento está dada como átomos por cada 100 átomos (adaptada de Deevey, 1970).

constituyentes, es consecuencia de que son los más abundantes en el universo y de los cuales aquélla se originó.

En la figura 2.1 pueden apreciarse las cantidades relativas de los principales elementos que constituyen la litósfera y que en un momento dado pueden llegar a formar parte del suelo. La escala de composición de la gráfica es logarítmica para permitir la comparación del mayor número de elementos posibles; sin embargo, muchos otros elementos que también están presentes quedan fuera de la figura, ya que proporcionalmente se encuentran en concentraciones muy pequeñas.

Como también puede observarse, los elementos con los niveles más elevados generalmente son metales o metaloides. Esto no resulta raro si se tiene en cuenta que la mayor parte de los elementos químicos son metales.

Al analizar cualquier tipo de suelo se pueden cuantificar muchos otros elementos metálicos, los cuales a pesar de tener concentraciones relativamente bajas, no por ello dejan de ser importantes. Así, es posible hallar V, Cr, Mo, Mn, Co, Ni, Cu y Zn, que junto con los elementos mayoritarios Na, K, Mg, Ca y Fe, son considerados elementos esenciales (da Silva y Williams, 1991), ya que son necesarios para el desarrollo y reproducción de bacterias, algas, hongos, plantas superiores o animales, no obstante que estos mismos elementos son tóxicos cuando sus concentraciones biodisponibles se elevan. Asimismo pueden encontrarse vestigios de otros elementos metálicos tóxicos o ligeramente tóxicos y sin aparente esencialidad para ningún ser vivo, como Li, Rb, Be, Sr, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Ho, Tm, Yb, Lu, Th, U, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Ag, Au, Cd, Hg, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi y Po. Igualmente existe la probabilidad de determinar metales traza que no son considerados como tóxicos para los seres vivos, pero que tampoco se ha descubierto que tengan alguna función esencial, como es el caso de Cs, Ba, Ga e In (Markert, 1996; Schüürmann y Markert, 1997).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.1.3 Fuentes de elementos metálicos en el suelo

Los elementos metálicos presentes en el suelo provienen de los aportes proporcionados por la corteza terrestre, los materiales transportados desde otros lugares y los residuos de seres vivos (Donahue et al., 1981).

Las rocas de la corteza son una mezcla de minerales, es decir, de compuestos sólidos con estructura y composición química definidas. Esta composición está determinada por la abundancia relativa de los elementos químicos en la litósfera (figura 2.1).

Debido a que parte importante del proceso que da origen al suelo es la desintegración de las rocas, es de esperar que la composición mineralógica de éstas determine en gran medida la propia composición del suelo formado.

Aun cuando existen más de 2000 minerales conocidos, solamente alrededor de 25 son los constituyentes principales de la corteza (Manahan, 2000). La mayoría de los minerales son silicatos tales como el cuarzo, SiO_2 , o aluminosilicatos primarios como la ortosa, KAlSi_3O_8 . En la tabla 2.1 se incluyen, en orden descendente de abundancia, otras clases de minerales de la corteza terrestre.

A través de procesos que se explican adelante, estos minerales primarios liberan al suelo elementos esenciales para el desarrollo de organismos diversos; asimismo, dan lugar a la formación de minerales secundarios como las arcillas, que son silicatos que usualmente contienen aluminio y agua. Ejemplos de ellos son la montmorilonita, $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$, la ilita, $\text{K}_{0.2}\text{Al}_4(\text{Si}_{3.6}\text{Al}_{0.2})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, y la kaolinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. En los suelos, las arcillas generalmente predominan entre los componentes inorgánicos y son importantes debido a su capacidad intercambiadora de cationes y de retención de agua (Manahan, 2000).

Tabla 2.1. Minerales comunes en el suelo (tomado de Manahan, 2000).

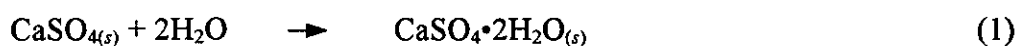
Clase mineral	Ejemplo	Fórmula
Silicatos	Cuarzo	SiO_2
	Olivino	$(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$
	Feldespatos potásico	KAlSi_3O_8
Óxidos	Corindón	Al_2O_3
	Magnetita	Fe_3O_4
Carbonatos	Calcita	CaCO_3
	Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Sulfuros	Pirita	FeS_2
	Galena	PbS
Sulfatos	Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Haluros	Sal gema	NaCl
	Fluorita	CaF_2
Elementos nativos	Cobre	Cu
	Azufre	S

Para entender la manera en como los elementos químicos de la corteza se incorporan al suelo, es necesario profundizar en la parte de la formación de éste que comprende la fragmentación intensa de las rocas. Al proceso natural de desintegración de las rocas se le llama meteorización y ésta puede ser física o química, de acuerdo con la naturaleza de los factores que la promueven.

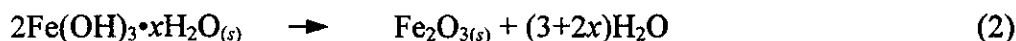
Así, la alternancia de condiciones extremas del medio (como pueden ser congelamiento y deshielo, calentamiento y enfriamiento, humedecimiento y secado) o las interacciones mecánicas (como fricciones entre las rocas y la acción de organismos vivos), son factores que promueven la meteorización física de las rocas (Donahue, 1981).

Desde el punto de vista químico, la meteorización puede ser considerada como resultado de la tendencia del sistema roca/agua/mineral a alcanzar el equilibrio y esto ocurre a través de la combinación de reacciones de disolución, precipitación, ácido-base, óxido-reducción y formación de compuestos de coordinación, como se muestra en los siguientes ejemplos (Manahan, 2000):

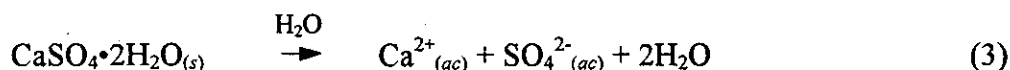
- Hidratación:



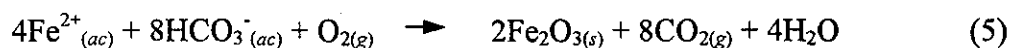
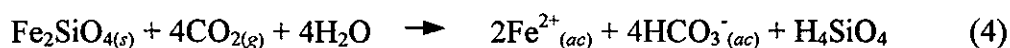
- Deshidratación :



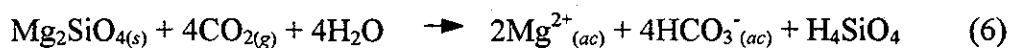
- Disolución:



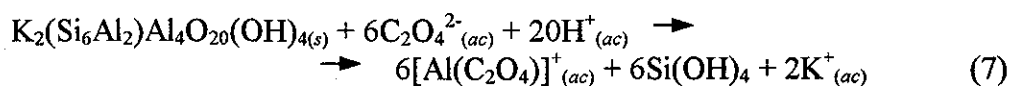
- Disolución seguida por una oxidación:



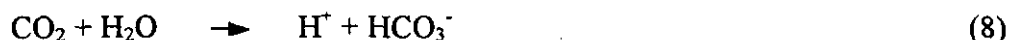
- Disolución con hidrólisis:



- Coordinación:



Como se puede observar, el agua es una sustancia muy importante para la meteorización química, ya que además de participar activamente en diversas reacciones, es capaz de disolver a varios agentes meteorizantes y transportarlos a las superficies de los minerales, a nivel molecular e iónico. Por ejemplo, el agua disuelve al CO₂ y al SO₂ y permite que estos gases muestren su carácter ácido sobre las rocas:



Reacciones como las que se han presentado anteriormente son las responsables en gran medida de la composición y del nivel de elementos metálicos encontrados en los suelos.

Como se mencionó al inicio de esta sección, existen fuentes alternas de aporte de metales al suelo además de los provenientes de los materiales generadores. Una de ellas es el transporte de materiales acarreados desde otros lugares. Se tiene un ejemplo de esto en las reacciones (4) y (5). La precipitación del compuesto de hierro en la segunda reacción puede ocurrir en un sitio distante de donde se llevó a cabo la disolución del mineral que le dio origen, dando como resultado el transporte neto de Fe desde su localización original.

El agua puede arrastrar también fragmentos de rocas y minerales de un lugar a otro. Algo similar hace el viento con los aerosoles al acarrearlos a través de la atmósfera, hasta que las partículas caen por gravedad o por acción de la lluvia, fenómeno que se conoce como depositación atmosférica (seca y húmeda, respectivamente).

Los metales que llegan al suelo provenientes de la atmósfera pueden ser gases o componentes de aerosoles, derivados tanto de fuentes naturales como antropogénicas y por lo general, las distancias que pueden viajar arrastrados por las corrientes de aire son mayores que las que lo harían si fueran transportados por el agua. Durante el transporte de estos aerosoles, puede haber cambios en sus características físicas y en su composición química, debido a procesos de adsorción y disolución y a las condiciones meteorológicas (Sposito y Page, 1984).

Entre los procesos naturales que contribuyen a la presencia de elementos metálicos en la atmósfera se incluyen la volatilización biológica, la actividad volcánica, el arrastre de partículas del suelo a causa del viento y los incendios forestales. Como fuentes antropogénicas están la quema de combustibles fósiles, las fundidoras y un sinnúmero de actividades industriales y urbanas (Sposito y Page, 1984; Fifield y Haines, 1996).

La presencia en la atmósfera de ciertos metales se puede relacionar con fuentes de emisión muy particulares (Fergusson, 1990; Fifield y Haines, 1996; Maenhaut, 1996). Así, Ti, Al y Si se relacionan con el polvo levantado por el viento; K, Rb y Zn se asocian a procesos biogénicos y de combustión de biomasa; el Pb a las emisiones de motores de combustión interna; V y Ni como provenientes de los residuos de la combustión de petróleo; K, Zn y Pb como emisiones de incineradores; y Mn, Ni, Cu, Zn y Pb como efluentes en fundidoras e industrias relacionadas con la producción de metales.

En México se han realizado pocos estudios para analizar la composición elemental de los aerosoles y sus posibles fuentes (Aldape et al., 1996, 1999; Miranda et al., 1998). En el trabajo de Aldape et al. (1996), se logró la determinación de 18 elementos químicos, entre los cuales se encontraron los metales siguientes: Na, K, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni,

Cu, Zn, Al, Si y Pb. Por otra parte, Le Petit et al. (2001) citaron las concentraciones de varios elementos en partículas atmosféricas colectadas en diferentes lugares del mundo, con el objeto de compararlas con las concentraciones elementales correspondientes en partículas colectadas cerca de París, Francia. Entre los datos, se incluyeron los niveles de Na, K, Mg, V, Cr, Mn, Co, Cu, Au, Cd y Cl en partículas suspendidas totales de la Ciudad de México.

Para finalizar esta sección, también hay que mencionar que, aunque en menor escala que las anteriores, la descomposición de materia orgánica sobre el suelo libera varios iones y compuestos metálicos que pueden ser incorporados al sustrato. Por ejemplo, los residuos de las cosechas abandonados sobre el terreno devuelven al suelo parte de los elementos metálicos que el vegetal pudo haber tomado del sustrato durante su desarrollo. Lo anterior se relaciona directamente con la circulación de metales en el suelo, tema que se aborda a continuación.

2.1.4 Ciclo químico de metales en el suelo.

La circulación de metales en los suelos se debe a la constante transformación de las formas químicas ahí presentes, lo cual es una característica intrínseca de los procesos que tienen lugar durante la generación y el desarrollo del suelo.

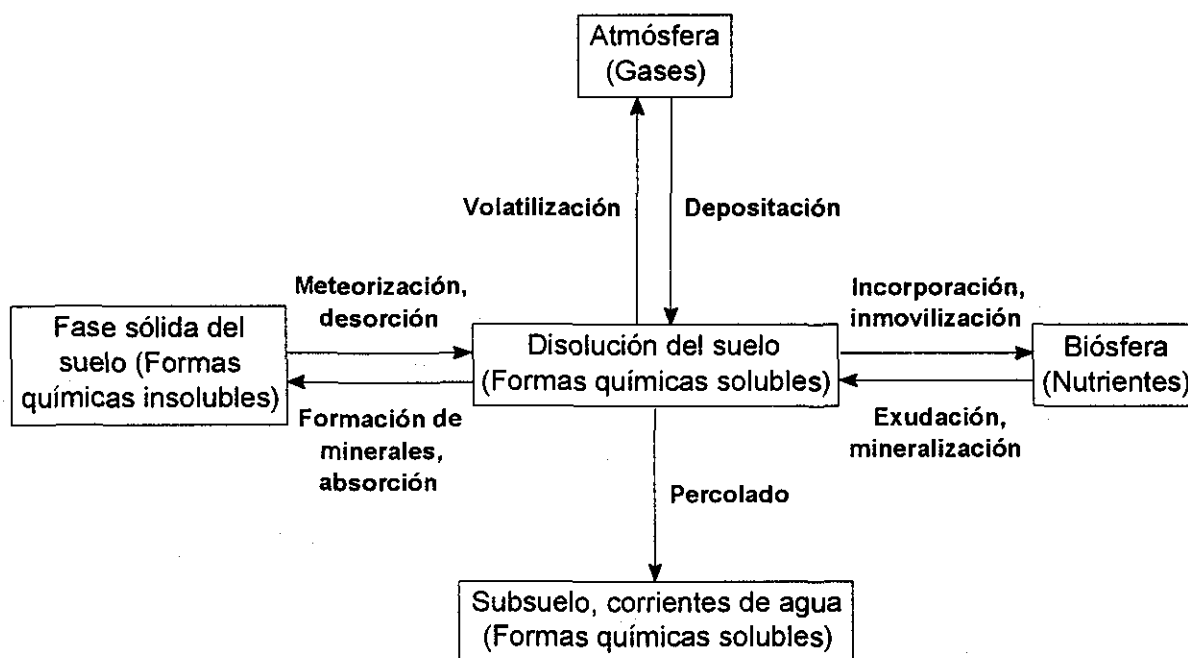


Figura 2.2. Esquema que permite advertir el papel regulador de la disolución del suelo en el ciclo biogeoquímico de los metales y de otros elementos. En la figura también se pueden ver los principales procesos que hacen posible la circulación de elementos químicos en el medio (basado en los esquemas elaborados por Fischer y Binkley (1999) y por Hesterberg (1998)).

Como se explicó en la sección anterior, la mayor parte de las reacciones químicas que ocurren en el suelo se llevan a cabo en disolución acuosa. Esta fase acuosa y lábil se conoce como la disolución del suelo. Como se puede ver en la figura 2.2, la disolución del suelo es un sistema abierto y dinámico, donde se regula el ciclo biogeoquímico de los metales en el medio.

A nivel global, local e incluso microscópico, las formas químicas del suelo tienen una variabilidad espacial y temporal, mediada por la heterogeneidad de la litósfera y la entrada de flujos de materia y energía provenientes de la atmósfera y de la biósfera.

El cambio de una forma química a otra en el suelo depende de las velocidades de conversión y estas velocidades están en función de las características particulares del sustrato, tales como la mineralogía, el contenido de materia orgánica, el drenaje, el pH y el potencial de óxido-reducción, que en conjunto determinan la especiación, la solubilidad, la movilidad, y la biodisponibilidad de los metales presentes en él (Hesterberg, 1998).

La mineralogía de las arcillas influye en la adsorción y la coprecipitación de los iones metálicos de la disolución del suelo, afectando de esta manera su solubilidad y movilidad.

La materia orgánica es también un importante adsorbente de elementos metálicos, con los cuales puede formar compuestos de coordinación solubles. Lo anterior provoca que se incremente la solubilidad del metal y se altere su biodisponibilidad. Entre los grupos funcionales presentes en la superficie de la materia orgánica y de algunos ligantes libres que se encuentran en el suelo, se incluyen los grupos carboxilo, amino, hidroxilo e hidroxilos fenólicos. Algunas estimaciones revelan que menos del 10% de los iones metálicos presentes en los suelos se encuentran adsorbidos, ya sea en los grupos funcionales superficiales de la materia orgánica o en los grupos hidroxilo que sobresalen de silicatos y otros óxidos metálicos (Sposito y Page, 1984), aunque para algunos metales pesados, la mayor cantidad se encuentra enlazada a fases sólidas (Hesterberg, 1998).

La relación macroscópica entre las concentraciones de metales disueltos y adsorbidos se describe usualmente por medio de isothermas, que son expresiones matemáticas que relacionan la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente (en este caso materia orgánica o inorgánica del suelo), con la concentración final del soluto en la fase acuosa (la cual está en contacto con el adsorbente), considerando que el proceso de adsorción se lleva a cabo a temperatura y presión constantes. Sin embargo, debido a la frecuente complejidad de estas expresiones, es difícil obtener alguna conclusión a partir de ellas con respecto al mecanismo de adsorción que sigue un metal en el suelo o a la secuencia de selectividad de adsorción sobre un conjunto de metales.

Otra característica del suelo, que más que influenciar el cambio químico favorece la movilización de materia, es el drenaje, el cual afecta las direcciones y velocidades del agua y de las formas solubles en ella. Por ejemplo, la velocidad del agua y de los solutos disueltos que viajan a través de poros grandes es mayor que la del agua que atraviesa una parte del suelo dominada por microporos.

Por otra parte, el pH es una de las propiedades del suelo que más afecta la solubilidad y por tanto la movilidad de los metales. El pH del suelo comúnmente fluctúa entre 4 y 7 en suelos ácidos y entre 7 y 8 en suelos básicos (Hesterberg, 1998). En los suelos ácidos el pH promedio tiende a bajar a través del tiempo, debido al efecto neto de los procesos generadores de iones H^+ tales como la disolución de CO_2 gaseoso, la nitrificación de NH_4 , la producción y la disociación de ácidos orgánicos y el intercambio catiónico de

protones adsorbidos sobre las partículas del suelo, entre otros (en los suelos básicos este efecto no se percibe, ya que éstos tienen gran cantidad de bicarbonatos que actúan como reguladores del pH). La rapidez con la que el pH disminuye en los suelos ácidos depende de la velocidad de entrada de acidez, de la capacidad de neutralización del suelo y de la cinética de las reacciones de neutralización.

De manera adicional a las fuentes naturales de acidez que se acaban de indicar, las actividades antropogénicas han incrementado la depositación atmosférica de sustancias ácidas sobre los suelos (Mayer, 1998).

La acidificación provoca que cationes básicos como Ca^{2+} y Mg^{2+} sean removidos de las partículas orgánicas e inorgánicas del suelo a los que estaban unidos y que sean sustituidos por iones H^+ y cationes ácidos como Al^{3+} . Los cationes básicos son esenciales para el desarrollo de las plantas y al ser sustituidos por iones ácidos y finalmente percolados a través de la disolución del suelo hacia capas más profundas, generan un decremento de nutrientes en la superficie y a la vez una acumulación de cationes potencialmente tóxicos en el fondo, que es perjudicial para el ecosistema. La eliminación de cationes básicos a causa del incremento en la acidez del suelo ha sido causa del fenómeno de deterioro en muchos bosques (Hedin y Likens, 1996).

De manera conjunta con el pH, el potencial redox del suelo afecta directamente la solubilidad, movilidad y toxicidad de los elementos químicos. En la tabla 2.2 se muestran las formas comunes en que se encuentran algunos de los elementos metálicos en disoluciones de suelo ácidas o básicas, bajo condiciones oxidantes.

Una reacción redox puede afectar directamente el comportamiento de un metal en la disolución del suelo al producirse un cambio en el estado de oxidación del elemento o bien, puede haber una influencia indirecta sobre el comportamiento del metal, a través del cambio en el estado de oxidación de algún elemento contenido en algún ligante que pueda formar compuestos de coordinación con el elemento metálico, como se expone adelante.

Es importante mencionar que las reacciones redox en los suelos son generalmente muy lentas, en parte debido a que las medias reacciones de oxidación y de reducción a menudo no se acoplan del todo bien. No obstante, muchas reacciones redox alcanzan el equilibrio en la disolución del suelo debido a la catálisis mediada por microorganismos. Sin embargo, si una reacción redox no es termodinámicamente favorable, la intervención de los microorganismos no puede alterar este hecho, ya que ellos sólo pueden modificar la velocidad de las reacciones.

Los equilibrios redox en el suelo se pueden explicar y predecir a partir del valor de pE (el negativo del logaritmo de la actividad de los electrones libres en la disolución del suelo). Los valores grandes de pE favorecen la existencia de especies oxidadas y los valores pequeños a las especies reducidas. A $\text{pH} = 7$, los suelos oxidados usualmente tienen $7 < \text{pE} < 13.5$; los suelos moderadamente reducidos $2 < \text{pE} < 7$; suelos reducidos $-2 < \text{pE} < 2$; y los suelos muy reducidos tienen $-6.8 < \text{pE} < -2$ (Sposito y Page, 1984). Para la media reacción general,

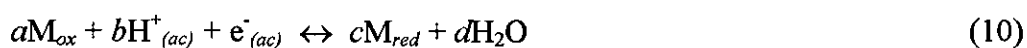


Tabla 2.2. Principales formas químicas de algunos elementos metálicos en disoluciones de suelo oxidantes. Hacia la derecha decrece la concentración (tomado de Sposito y Page, 1984).

Metal	Formas químicas	
	En suelo ácido	En suelo alcalino
Cr	CrOH^+ , CrO_4^{2+}	CrO_4^{2-} , $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$
Mn	Mn^{2+} , MnSO_4 , CC ^a	Mn^{2+} , MnSO_4 , MnCO_3 , MnHCO_3^{3+} , $\text{MnB}(\text{OH})_4^+$
Fe	Fe^{2+} , FeSO_4 , $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+$, FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2$	FeCO_3 , Fe^{2+} , FeHCO_3^+ , FeSO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, CC ^a
Ni	Ni^{2+} , NiSO_4 , NiHCO_3^+ , CC ^a	NiCO_3 , NiHCO_3^+ , Ni^{2+} , $\text{NiB}(\text{OH})_4^+$
Cu	CC ^a , Cu^{2+}	CuCO_3 , CC ^a , $\text{CuB}(\text{OH})_4^+$, $\text{Cu}(\text{B}(\text{OH})_4)_2$
Zn	Zn^{2+} , ZnSO_4	ZnHCO_3^+ , ZnCO_3 , Zn^{2+} , ZnSO_4 , $\text{ZnB}(\text{OH})_4^+$
Cd	Cd^{2+} , CdSO_4 , CdCl^+	Cd^{2+} , CdCl^+ , CdSO_4 , CdHCO_3^+
Pb	Pb^{2+} , CC ^a , PbSO_4 , PbHCO_3^+	PbCO_3 , PbHCO_3^+ , $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, PbOH^+

^a Compuestos de coordinación con ligantes orgánicos.

donde M representa un metal en cualquier fase (los subíndices *ox* y *red* denotan sus formas oxidada y reducida, respectivamente), e^- es un electrón y *a*, *b*, *c* y *d* son los coeficientes estequiométricos, el valor de pE viene dado por la expresión

$$\text{pE} \equiv -\log(e^-) = \log(K_R) + a\log(M_{ox}) - c\log(M_{red}) - b\text{pH} \quad (11)$$

donde K_R es la constante de equilibrio para la reacción de la ecuación (10). De esta manera, es posible calcular cualquier valor desconocido en (11) si se conocen todos los demás.

Existen varias maneras en las cuales el valor de pE de la disolución del suelo puede influir sobre la forma química de los metales y por lo tanto sobre su solubilidad y movilidad. Cuando el valor de pE disminuye, son posibles y relevantes las siguientes reacciones (mediadas por microorganismos): reducción y solubilización de algunos minerales como los óxidos de Mn(IV) ó de Fe(III), los cuales liberan a la disolución del suelo iones $\text{Mn}^{2+}_{(ac)}$ y $\text{Fe}^{2+}_{(ac)}$, respectivamente, además de otros cationes metálicos que estuvieran coprecipitados en los minerales; reducción de aniones SO_4^{2-} a aniones S^{2-} , lo cual puede llevar a la formación de sulfuros metálicos insolubles (en este caso la reacción redox sucede en el ligante, pero afecta de manera indirecta el comportamiento de los metales en la disolución del suelo, pues al precipitar disminuye su movilidad, y por consiguiente su biodisponibilidad); finalmente, a valores bajos de pE, los microorganismos producen ácidos y otros compuestos orgánicos que pueden formar compuestos de coordinación estables con los metales. Si el valor de pE se incrementa gradualmente, por ejemplo a través de la aeración del suelo, las reacciones inversas son termodinámicamente favorecidas (Hesterberg, 1998).

Como se expone a lo largo de esta sección, las transformaciones químicas de los elementos metálicos son causadas y determinadas por las propiedades físicas y químicas del sustrato y la disolución del suelo. Muchas de las reacciones que se realizan en ésta última

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

conlleven un cambio de fase, como las volatilizaciones o las precipitaciones, lo que origina la circulación de metales desde la disolución del suelo hacia otros reservorios, como la atmósfera y la litósfera (figura 2.2). Otras transformaciones de elementos metálicos dentro de la disolución del suelo no implican un cambio de fase, pero pueden favorecer su movilidad y biodisponibilidad, por lo que más fácilmente pueden ser incorporados a la hidrósfera y a la biósfera. En la siguiente parte se verá que muchos de los elementos químicos del suelo se incorporan a los hongos comestibles, hecho que es importante desde los puntos de vista toxicológico, ecológico y ambiental.

2.2 Incorporación de metales en hongos macroscópicos

2.2.1 Metales en hongos macroscópicos

Las características fisicoquímicas del suelo, como se explica en la sección anterior, pueden promover el incremento en la movilidad y biodisponibilidad de los elementos químicos presentes en él, lo que hace que éstos últimos sean susceptibles de ser incorporados por organismos que toman directamente del sustrato nutrientes necesarios para su desarrollo. Entre estos organismos están los hongos macroscópicos.

Desde hace aproximadamente 15 años se han venido realizando estudios, principalmente en regiones de Europa central y oriental y Japón, para conocer la composición y los niveles elementales en una gran cantidad de especies de hongos macroscópicos, generalmente en especies silvestres colectadas en zonas rurales y boscosas con distintos grados de impacto ambiental, aunque también se han realizado análisis de elementos químicos en especies que crecen cerca de zonas urbanas o con especies cultivadas (Rácz et al., 1996, 1998). Uno de los objetivos más comunes en los estudios ha sido utilizar los datos obtenidos para evaluar la calidad del ambiente o para determinar el posible riesgo debido al consumo de ciertas especies comestibles que pudieran acumular cantidades elevadas de ciertos elementos potencialmente tóxicos, por lo que frecuentemente se incluyen análisis de metales pesados. Sin embargo, existen también investigaciones con enfoques distintos, que evalúan las concentraciones de varios elementos esenciales, tanto mayoritarios como minoritarios (Yoshida y Muramatsu, 1997; Michelot et al., 1998; Gaso et al., 2000b) y algunas que citan los niveles de concentración de ciertos elementos a los que aún no se les ha encontrado una función fisiológica, como por ejemplo los lantánidos (Aruguete et al., 1998). De esta manera se han determinado en hongos las concentraciones de elementos como Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Th, U, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Al, Pb, P, As y Se, siendo la mayoría de ellos elementos metálicos.

Entre los elementos químicos arriba señalados, sólo unos cuantos tienen carácter esencial para los hongos, como puede verse en la figura 2.3, por lo que resulta interesante e importante el hecho de que algunas especies acumulen ciertos elementos que no se conoce que sean necesarios para su desarrollo o que incluso son tóxicos para la mayoría de los seres vivos, aun en concentraciones bajas.

Además de los elementos estables, los hongos son capaces de incorporar isótopos radioactivos como ^{40}K , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{54}Mn , ^{60}Co (Shiraishi et al., 1993), ^{210}Pb , ^{214}Pb , ^{226}Ra (Kirchner y Daillant, 1998), ^{90}Sr y $^{239+240}\text{Pu}$ (Mietelski et al., 1994). Quizá el radioisótopo

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18

- Elementos esenciales mayoritarios
- Elementos esenciales minoritarios
- Elementos con posible esencialidad
- Elementos esenciales para hongos
- * Elementos tóxicos

1	\bigcirc H																He	
	Li	Be										B	\bigcirc C	\bigcirc N	\bigcirc O	F	Ne	
	Na	\bigcirc Mg*										* AI	Si	\bigcirc P	\bigcirc S	Cl	Ar	
	\bigcirc K*	Ca*	Sc	Ti*	V*	Cr*	Mn*	Fe*	Co*	Ni*	\bigcirc Cu*	\bigcirc Zn*	Ga*	Ge	As*	Se*	Br	Kr
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	\bigcirc Mo*	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd*	In*	Sn*	Sb	Te	I	Xe
	Cs	Ba	La	Hf*	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au*	Hg*	Tl*	Pb*	Bi	Po	At	Rn
	Fr	Ra	Ac	Unq														

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 2.3. Tabla periódica donde se señalan de manera especial los elementos químicos esenciales para los hongos. También se destacan los elementos esenciales, con posible esencialidad e incluso aquellos que pueden ser tóxicos para las formas de vida en general (elaborada a partir de la información encontrada en las obras de Markert (1996) y da Silva y Williams (1991)).

más importante desde el punto de vista ecológico, ambiental y toxicológico sea el ^{137}Cs , del cual existen varios artículos publicados acerca de sus niveles en hongos macroscópicos y sus posibles fuentes, caminos y efectos en el medio, así como sus repercusiones sobre la salud, que se mencionarán posteriormente.

Una característica de las concentraciones de los elementos estables y radioactivos en los hongos es la gran variabilidad entre un elemento y otro, entre una especie y otra e incluso dentro de la misma especie en lugares distintos. Lo anterior se debe a la combinación de distintos factores, como se expondrá en la sección 2.2.3.

2.2.2 Fuentes de elementos metálicos para los hongos

La principal fuente de elementos metálicos para los hongos terrestres es el suelo; una de menor importancia es la depositación atmosférica, ya que por ejemplo, se ha calculado que tan sólo una millonésima parte de la depositación húmeda anual es la que se acumula en los cuerpos fructíferos (Lepšová y Mejstřík, 1988, 1989). Con respecto a la depositación seca, también puede considerarse como una fuente de aporte menor para los hongos, aunque no se debe menospreciar en regiones donde la contaminación atmosférica es alta.

En la sección 2.1.4 se dijo que la mineralogía, el contenido de materia orgánica, el drenaje, el pH y el potencial de óxido-reducción del suelo, determinan la forma química y por lo tanto la solubilidad, la movilidad y la biodisponibilidad de los elementos químicos presentes en él. Dicho de otra manera, las condiciones físicas y químicas particulares del sustrato ocasionan que ciertas formas químicas de los metales se muevan libremente por la disolución del suelo, siendo susceptibles de incorporarse a los hongos en el momento en que éstos absorben nutrimentos de la fase acuosa (ver figura 2.4), aunque aquí cabe aclarar que estos organismos también pueden tomar elementos del suelo a partir de compuestos insolubles (Jongmans et al., 1997). Los mecanismos asociados a la incorporación de metales y otros elementos químicos en hongos aún no se conocen o no se comprenden del todo; no obstante, se hará una mención general de ellos en la sección siguiente.

Por otra parte, la atmósfera contiene elementos metálicos en forma de aerosoles (ver sección 2.1.3), los cuales eventualmente caen a la Tierra por acción de la fuerza de gravedad (depositación seca) o por causa de la condensación del vapor de agua atmosférico (depositación húmeda), y tienen la posibilidad de adherirse a los cuerpos fructíferos de los hongos (figura 2.4). Por ejemplo, los hongos que se desarrollan sobre la madera incorporan metales que provienen principalmente de procesos de depositación (Gabriel et al., 1997). Lo anterior se deduce a partir de un par de observaciones. La primera es que estos hongos difícilmente pueden adquirir cantidades importantes de elementos metálicos de la madera, ya que en este sustrato el contenido de estos elementos es menor que en el suelo. La segunda es que los niveles de ciertos metales suelen elevarse en estos hongos cuando en la zona donde habitan hay índices elevados de contaminación atmosférica por partículas; inclusive, los hongos de la madera que habitan en zonas contaminadas pueden llegar a tener cantidades de metales tóxicos superiores a las que se presentan en hongos terrestres que habitan áreas no contaminadas.

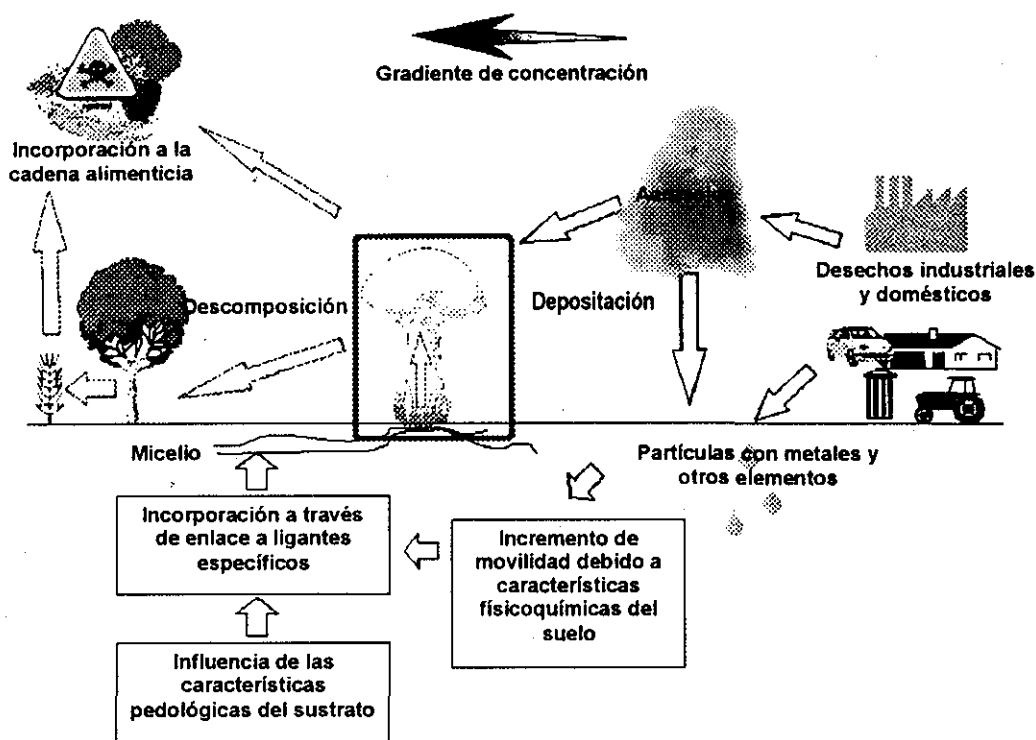


Figura 2.4. Vías posibles de incorporación de elementos químicos a hongos macroscópicos. Puede apreciarse también la subsiguiente incorporación de elementos a las cadenas tróficas.

A pesar de lo anterior, el contenido de elementos metálicos en los hongos que puede atribuirse a procesos de depositación es mínimo, si se toma en cuenta que los cuerpos fructíferos presentan un período de vida que dura tan sólo entre 7 y 14 días, lo cual no permite una acumulación apreciable de aerosoles sobre la superficie de los mismos (Lepšová y Mejstřík, 1988; Kalač y Svoboda, 2000; Svoboda et al., 2000).

Además, en las especies terrestres no es posible asegurar que los metales generados por las emisiones hacia la atmósfera caigan directamente sobre los cuerpos fructíferos, ya que la depositación puede darse sobre el terreno (figura 2.4) y de éste puede ser de donde en realidad el hongo incorpora principalmente los elementos químicos en cuestión. Esto parece sucederle a los hongos que crecen cerca de sitios que estuvieron y/o están cerca de fuentes de contaminación atmosférica, como fundidoras (Lepšová y Mejstřík, 1989; Kalač et al., 1991, 1996; Barcan et al., 1998; Svoboda et al., 2000), centros urbanos o a orillas de vías de comunicación (García et al., 1998; Sesli y Tüzen, 1999). Tanto en estos organismos, como en el suelo sobre el cual se desarrollan, es común observar el incremento en los niveles de elementos relacionados con las emisiones de dichas fuentes, lo que sugiere que los elementos contaminantes son incorporados preferentemente a partir del sustrato.

De manera similar, la depositación de aerosoles es la responsable indirecta de la incorporación de isótopos radioactivos en los hongos. Los radioisótopos se generan y lanzan a la atmósfera a partir de pruebas con armas nucleares o se pueden descargar accidentalmente, como en el caso de la explosión del reactor nuclear de Chernobyl; posteriormente son capaces de ser trasportados por el viento hasta lugares muy apartados de donde se liberaron, hasta que finalmente, por depositación, caen sobre árboles, arbustos, pastos y capa orgánica del suelo (Gasó et al., 1998). Una vez ahí, los radioisótopos pueden entrar a un ciclo biogeoquímico igual que lo hace cualquier elemento estable, lo que implica su posible incorporación a los hongos.

Como ejemplo, después del accidente nuclear en Chernobyl los niveles de ^{134}Cs y ^{137}Cs se elevaron en hongos de lugares tan distantes entre sí como Japón (Tsukada et al., 1998) y México (Salazar et al., 1994; Gasó et al., 1998), lo que indica que hubo incorporación de los radioisótopos por parte de estos organismos una vez que la nube radioactiva cayó al terreno después de ser arrastrada miles de kilómetros por el viento.

2.2.3 Factores que influyen en la composición e incorporación de metales en hongos

La composición elemental de un hongo está determinada por un conjunto de factores inherentes al medio en el cual se desarrolla y al propio organismo, como puede verse en la tabla 2.3.

Como se explica en la sección anterior, los elementos químicos que constituyen a los hongos provienen del sustrato y de manera directa o indirecta, de partículas o aerosoles que caen desde la atmósfera. Por lo tanto, el contenido elemental de los hongos de un lugar depende, entre otros factores, de las composiciones del sustrato y de las partículas y aerosoles provenientes de la depositación (es importante mencionar, con respecto a la depositación atmosférica, que también hay que tener en cuenta la intensidad y la persistencia de la misma, ya que sus efectos sobre las concentraciones elementales en hongos dependen de la cantidad de material particulado que llega a la Tierra y de la continuidad con la que lo hace).

Tabla 2.3. Factores que influyen sobre la composición y toma de elementos por parte de los hongos macroscópicos.

Factores en el medio	Factores en el hongo
<ul style="list-style-type: none"> • Sustrato (contenido elemental, contenido de materia orgánica, pH, potencial redox, humedad, drenaje) • Depositación atmosférica, (composición, intensidad, persistencia) • Fuentes de aporte adicionales (descargas accidentales o intencionales de sustancias) 	<ul style="list-style-type: none"> • Género y especie • Grupo trófico (micorrízico, parásito, saprófito) • Hábitat del micelio • Edad • Tamaño • Ligantes específicos

Sin embargo, no basta con que un elemento esté presente o sea abundante en el medio para que un hongo lo incorpore, sino que es necesario que dicho elemento se encuentre biodisponible. En la sección 2.1.4 se menciona la manera en cómo algunas de las características físicas y químicas del sustrato, presentes en la tabla 2.3, afectan la biodisponibilidad de cualquier elemento.

Con relación a los factores del medio, sólo queda agregar que existen fuentes adicionales que pueden alterar los niveles naturales de elementos en los hongos de una zona, como son las descargas accidentales o intencionales de sustancias sobre el suelo donde viven estos organismos.

Ahora bien, en prácticamente todos los trabajos en los cuales se determina el contenido elemental en más de una especie de hongo, entre ellas se presentan diferencias en las concentraciones del o de los elementos analizados. Por esto, desde hace tiempo se ha señalado que la preferencia por incorporar determinados elementos químicos es específica para cada especie. Esta especie-especificidad representa una de las principales características que influyen en los distintos niveles de concentraciones elementales encontrados entre las diferentes especies de hongos (Lepšová y Mejstřík, 1988). De esta manera, se ha observado que especies del género *Agaricus* y *Lycoperdon* tienden a acumular Hg; asimismo, especies de Agaricales, especialmente del género *Agaricus*, manifiestan mucha afinidad por Cu, Ag y Cd; otras especies, como son aquellas que forman micorrizas o que se encuentran frecuentemente en áreas boscosas (Boletales, Aphyllophorales, Auriculariales, Lycoperdales, Sclerodermales y Tremellales), tienen la tendencia a acumular Cr, Mn, Se (particularmente los géneros *Boletus*, *Suillus* y *Xerocomus*) y Pb (Michelot et al., 1998).

Por otra parte, también desde hace tiempo se sabe que las concentraciones elementales en los cuerpos fructíferos dependen del grupo trófico de las especie (Lepšová y Mejstřík, 1988). Un ejemplo claro de esto se encuentra en un artículo relativamente reciente, en el cual se presentan los niveles de Pb en diversas especies y se observa que las saprófitas tienen generalmente concentraciones más elevadas que las micorrícicas (García et al., 1998); los autores suponen que esta tendencia se debe a una mayor actividad descomponedora en los hongos saprófitos. En otra investigación, donde se observó un comportamiento similar, se da una explicación más completa, ya que se destaca que los hongos micorrícicos se encuentran en un microhábitat poco expuesto a la contaminación por metales, porque obtienen la mayor parte de los nutrientes orgánicos que necesitan de las plantas huéspedes, mientras que, por otro lado, los hongos saprófitos están más directamente expuestos a los elementos metálicos, debido a que tienen que degradar la materia orgánica y ésta puede contener metales enlazados, que se liberan durante el proceso de descomposición (Rühling y Söderström, 1990). En las ocasiones donde una especie micorrícica acumula metales de manera comparable o incluso superior a lo que lo hace una especie saprófita de la misma región, se puede considerar que la primera quizá posea características de ambos grupos tróficos (Rühling y Söderström, 1990; Fischer et al., 1995).

Sin embargo, algo curioso y totalmente distinto se observa comúnmente en el caso del radioisótopo ^{137}Cs , ya que las especies micorrícicas tienden a incorporarlo más que las especies saprófitas o parásitas (Barnett et al., 1999; Gillett y Crout, 2000; Gaso et al., 2001). Esta tendencia se repite y explica en varios artículos (Yoshida et al., 1994; Yoshida y Muramatsu, 1994a, 1994b), donde se hace notar que el micelio de muchas especies micorrícicas crece dentro de los primeros centímetros del suelo (0-5 cm, donde también se

acumula más el ^{137}Cs), mientras que el micelio de las especies saprófitas generalmente no llega a penetrar el suelo o incluso se desarrolla sobre sustratos distintos, como por ejemplo troncos o maderos caídos (donde el ^{137}Cs es escaso). Así, al agrupar varias especies de acuerdo con el hábitat del micelio, las concentraciones más elevadas de ^{137}Cs se encuentran en los hongos micorrícicos, debido a que sus micelios generalmente están en la capa del suelo con los niveles más altos del radioisótopo, mientras que los hongos saprófitos, cuyos micelios tienen poco o nulo contacto con el suelo, presentan concentraciones mucho menores, ya que no tienen acceso a cantidades importantes de ^{137}Cs .

Por otra parte, el hábitat del micelio también ha sido señalado como uno de los factores importantes de los cuales dependen las concentraciones de elementos estables en los hongos (Yoshida y Muramatsu, 1997). Igualmente se puede considerar la edad del micelio. Por ejemplo, los niveles de metales en el hongo silvestre *Agaricus bisporus* son considerablemente más altos que en el mismo hongo cultivado, lo cual se puede atribuir a la mayor edad del micelio en el primero (Kalač y Svoboda, 2000).

Otros factores que pueden llegar a afectar mínimamente las concentraciones son la edad del cuerpo fructífero y su tamaño (Kalač y Svoboda, 2000). Por ejemplo, se pueden detectar concentraciones de metales altas en cuerpos fructíferos jóvenes. Esto se debe al mayor requerimiento de elementos metálicos al inicio de la fructificación y a que un hongo joven tiene menor biomasa que un hongo maduro.

Por último, se debe tener presente que la captura selectiva de metales por parte de los hongos es posible, en muchas ocasiones, gracias a la acción de ligantes específicos (frecuentemente de naturaleza proteica) que ellos mismos producen, los cuales suelen llevar grupos funcionales tales como sulfhidrilo, carboxilo y amino. En el artículo de Michelot et al. (1998), se citan algunos ejemplos y referencias de esos ligantes y de las especies que los producen.

2.2.4 Efectos nocivos para los seres vivos debido al consumo y a la composición elemental de los hongos

Como se ha venido exponiendo, los hongos pueden incorporar gran variedad de elementos metálicos y radioisótopos. No obstante esto, a partir del análisis de una cantidad considerable de artículos, se ha determinado que sólo el cadmio, el mercurio y en menor grado el plomo, son los metales toxicológicamente importantes en los hongos comestibles (Kalač y Svoboda, 2000).

A pesar de lo anterior, en los trabajos a los que hasta este punto se ha hecho referencia, generalmente no se proporciona información concreta acerca de los posibles riesgos que se corren por consumir hongos con niveles altos de esos u otros metales. Esto tal vez se deba a que se considera que los efectos tóxicos que provoca cada elemento se conocen de sobra o a que se pueden consultar sin mayor complicación. De esta manera, para hongos que crecen cerca de zonas contaminadas con Cu, Cd, Hg ó Pb y en los que a menudo se determinan concentraciones elevadas de estos elementos, únicamente se acostumbra hacer la recomendación de excluirlos de la dieta para evitar que la salud sea afectada (Kalač et al., 1991, 1996; Svoboda et al., 2000; García et al., 1998).

La falta de profundidad con la que se ha tratado el aspecto toxicológico, quizá obedece a que las concentraciones de elementos metálicos en hongos comestibles

difícilmente provocan efectos agudos en los consumidores, es decir, es poco probable observar signos o síntomas inmediatos a la ingestión. Sin embargo, es importante tener en cuenta que el envenenamiento crónico se puede manifestar, a largo plazo, en las personas y animales que se alimentan continuamente con hongos que presentan altas concentraciones de metales (Barcan et al., 1998).

Por otra parte, después del accidente de Chernobyl en 1986, creció el interés por conocer las cantidades de elementos radioactivos en diversos productos alimenticios. Entre los estudios realizados, se han determinado las concentraciones de actividad de algunos radioisótopos en hongos. En estos y en otros trabajos relacionados con el tema, es común encontrar estimaciones sobre la dosis de radiación a la que una persona se expone por comer estos organismos (Mietelski et al., 1994; Shutov et al., 1996; Kirchner y Daillant, 1998; Barnett et al., 1999; Thornberg y Mattsson, 2000; Gaso et al., 2000a,b), pero de manera semejante a como sucede en el caso de los elementos estables, no se especifican los daños a la salud que pueden sufrir los seres humanos por causa de la dosis de radiación evaluada.

2.2.5 Normatividad

En razón de que sólo Cd, Hg y Pb han sido considerados como elementos importantes en los hongos desde el punto de vista toxicológico (sección 2.2.4), en algunos países se han establecido límites máximos permitidos para las concentraciones de estos metales en los cuerpos fructíferos de especies comestibles. Por ejemplo, en la República Checa existen límites estatutarios que establecen que los hongos silvestres destinados para el consumo humano no puede contener más de 2, 5 y 10 mg/kg peso seco de Cd, Hg y Pb, respectivamente (Kalač y Svoboda, 2000; Svoboda et al., 2000), mientras que para hongos cultivados las correspondientes concentraciones límite son 1, 1 y 10 mg/kg peso seco (Kalač y Svoboda, 2000).

La Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Organización para la Alimentación y la Agricultura (OAA), sugieren ciertos valores máximos para Cd, Hg y Pb provenientes de cualquier fuente, que un adulto puede incorporar sin manifestar consecuencias negativas sobre su salud. Uno de los índices que es útil cuando se está evaluando si un hongo es apto para el consumo humano es la ingesta semanal (conocida en inglés como Weekly Intake), que es igual a 0.5 mg para Cd, 0.3 mg para Hg y 3 mg en el caso del Pb (Kalač et al., 1996); otro indicador que también se emplea es la ingesta semanal tolerable (Provisional Tolerable Weekly Intake), para el cual se ha asignado un valor de 0.007 y 0.05 mg/kg de peso corporal para Cd y Pb, respectivamente (Barcan et al., 1998).

En México existe una Norma Oficial (NOM-117-SSA1-1994) que indica los métodos adecuados para la determinación de varios metales pesados en agua y alimentos, pero no se presentan las concentraciones en que estos elementos se vuelven tóxicos. Una lista con esa característica se incluye en la tabla 2.4. Estos valores fueron tomados de un estudio sobre las concentraciones de diversos elementos químicos en productos alimenticios de origen vegetal (Awadallah et al., 1999) y pueden ser empleados para hacer comparaciones con las concentraciones elementales determinadas en los hongos comestibles.

Dado que los hongos también son capaces de incorporar isótopos radioactivos de varios elementos (ver sección 2.2.1), resulta importante conocer los niveles máximos

Tabla 2.4. Niveles tóxicos de algunos elementos metálicos.^a

Elemento	Nivel de concentración considerado tóxico	Elemento	Nivel de concentración considerado tóxico
Al	1000 ppm	K	3 %
Ag	600 ppb	La	720 ppb
Ba	500 ppm	Li	30 ppm
Be	5 ppm	Mg	1 %
Ca	3 %	Mn	100 ppm
Cd	200 ppb	Ni	2 ppm
Co	3000 ppb	Pb	3000 ppb
Cr	1000 ppb	Se	1000 ppb
Cu	250 ppm	V	10000 ppb
Fe	500 ppm	Zn	500 ppm
Hg	400 ppb		

^a Fuente: Awadallah et al. (1999).

Tabla 2.5. Valores normativos de radionúclidos en alimentos (para su aplicación en el comercio internacional tras un accidente nuclear).^a

Radioisótopo	Nivel máximo permitido (Bq/kg)
²⁴¹ Am, ²³⁹ Pu	10
⁹⁰ Sr	100
¹³¹ I, ¹³⁴ Cs, ¹³⁷ Cs	1000

^a Fuente: CAC (1989).

permitidos de radionúclidos que estos organismos pueden tener. Con relación a esto, en la tabla 2.5 se presentan algunos valores reguladores, establecidos por la OMS y por la OAA (CAC, 1989), para los productos alimenticios destinados al comercio internacional. Dichos valores se fijaron para prevenir que, en el caso de que ocurriera un accidente nuclear, las poblaciones humanas recibieran dosis de radiación peligrosas a través de la ingesta de alimentos contaminados.

2.3 Relaciones de concentración

2.3.1 Bioacumulación y bioamplificación

La bioacumulación es un proceso por medio del cual se produce un incremento en la concentración de una sustancia en un organismo vivo, en comparación con la concentración

de esa sustancia en el ambiente. Un elemento o compuesto tiende a bioacumularse cuando se incorpora y almacena más rápidamente de lo que se metaboliza o excreta.

Con relación a los hongos, hay muchas especies que bioacumulan selectivamente algunos elementos metálicos. Aquí no se hará un listado de esas especies, aunque algunos géneros que presentan tal característica, tomados del trabajo de Michelot et al. (1998), se mencionan en la sección 2.2.3. Adicionalmente, en la revisión de Kalač y Svoboda (2000) se presenta una lista extensa de familias, géneros y especies de hongos bioacumuladores, así como los metales a los cuales suelen incorporar.

En los hongos macroscópicos, la bioacumulación de un elemento químico puede evaluarse al dividir la concentración en el hongo entre la concentración en el medio al que el organismo está más expuesto a dicho elemento (generalmente el medio es el suelo). A esta relación se le conoce comúnmente con el nombre de factor de bioconcentración, FBC.

Existen pocos trabajos en los que se reportan los factores de bioconcentración para metales en hongos (Falandysz y Danisiewicz, 1995; Falandysz y Chwir, 1997), ya que es más común que se utilicen otras relaciones (ver sección 2.3.3).

La bioacumulación de metales por parte de los hongos puede llegar a ser un peligro para la salud de organismos de niveles tróficos superiores, debido al fenómeno conocido como bioamplificación. Ésta se define como el incremento de la concentración de una sustancia al pasar de un eslabón a otro en la cadena alimenticia.

Para los seres humanos, sin embargo, la bioamplificación sólo puede ocasionar problemas de salud si se consumen hongos con altas concentraciones de ciertos metales por períodos largos, debido a los posibles efectos crónicos (ver sección 2.2.4).

No obstante lo anterior, la bioacumulación no sólo tiene un lado negativo, ya que la capacidad de ciertos organismos para concentrar en sus tejidos ciertas formas químicas a niveles mayores a los que se encuentran en el medio circundante, se puede aprovechar para utilizarlos como indicadores biológicos de contaminación o monitores de la calidad del ambiente, como se describe en la sección siguiente.

2.3.2 Bioindicación y biomonitoreo

Los niveles de una sustancia en un organismo bioacumulador pueden llegar a reflejar los niveles de esa sustancia en el ambiente, lo cual confiere al organismo la posibilidad de ser empleado como bioindicador o biomonitor.

Un bioindicador es un organismo o parte de un organismo, que permite evaluar de manera cualitativa los niveles de un compuesto o elemento en el medio (o en una parte de éste), con base en cambios (generalmente de naturaleza morfológica y/o fisiológica) que se pueden observar o medir. Entre los cambios que pudiesen observarse o medirse en un bioindicador, están su aspecto a escala macroscópica y microscópica, su distribución y densidad de población, su contenido elemental, alguna actividad enzimática, etcétera.

Es evidente que no todos los bioindicadores responden de igual manera a la presencia de una misma sustancia. Así, habrá aquellos que experimenten cambios metabólicos o daños visibles, aun cuando la sustancia se halle a bajas concentraciones, mientras que otros tal vez puedan acumularla sin presentar efectos adversos aparentes. Los bioindicadores agrupados en esta última categoría son buenos candidatos para ser utilizados como biomonitores.

Un biomonitor es un organismo o parte de un organismo que, por medio de la concentración que presenta de un compuesto o elemento, permite hacer una evaluación cuantitativa del correspondiente nivel de concentración en el medio (o en una parte de éste).

Para que un organismo pueda ser empleado como biomonitor debe ser (Fifield y Haines, 1996):

- Fácilmente identificable.
- Relativamente abundante y representativo del medio donde se encuentra.
- Suficientemente grande como para proveer una cantidad adecuada de muestra para los análisis.
- Fácil de preservar bajo las condiciones de laboratorio, para que se puedan llevar a cabo experimentos de bioacumulación en situación controlada, si fuera necesario.
- Sedentario, de tal manera que los niveles que en él se determinen reflejen aquellos del ambiente en el cual fue colectado.

También debe:

- Acumular la o las sustancias de interés a niveles que permitan el análisis químico directo, pero sin llegar a concentraciones letales para el organismo.
- Estar ampliamente distribuido, para que pueda hacerse una comparación entre ambientes geográficamente separados, pero similares entre sí.

Además, es necesario que:

- Exista una relación claramente definida entre la concentración del compuesto o elemento en el organismo y la correspondiente concentración en el ambiente (en cualquier sitio donde se encuentre el organismo).

Ya que en la realidad ninguna especie satisface todos estos criterios, es necesario inevitablemente prescindir de alguno o algunos de ellos al hacer la selección de un biomonitor.

En cuanto a los hongos macroscópicos se refiere, no hay reportes que indiquen que estos organismos son adecuados para emplearse como biomonitores de elementos metálicos. Sin embargo, la capacidad de respuesta de ciertas especies ante concentraciones elevadas de algunos metales, ha llevado a varios investigadores a proponer que los hongos pueden ser usados como bioindicadores. En los trabajos donde se asevera lo anterior, hay cambios observables o medibles en hongos que crecen en lugares donde hay incrementos en la concentraciones de elementos metálicos, como son la disminución del número de cuerpos fructíferos y de especies (Rühling y Söderström, 1990) o la bioconcentración (Falandysz y Danisiewicz, 1995). Es importante señalar que la acumulación de metales no sólo es exclusiva de especies que habitan en el suelo, ya que también se ha observado en especies descomponedoras de madera (Gabriel et al., 1997), lo que muestra que los hongos pueden servir para indicar si hay contaminación atmosférica (ver sección 2.2.2).

Por otra parte, hay quienes señalan que existe un acuerdo general con relación a que ninguna especie de hongo es apropiada para ser indicador de contaminación ambiental con

metales pesados (Svoboda et al., 2000), debido a que a menudo las concentraciones de metales varían ampliamente (aun en una misma especie) y a que los factores que afectan la bioacumulación no han sido suficientemente estudiados.

Sin embargo, los cuerpos fructíferos colectados en zonas expuestas a la contaminación con uno o varios metales, frecuentemente presentan concentraciones elevadas de tales elementos (Lepšová y Mejstřík, 1989; Zabowski et al., 1990; Kalač et al., 1991, 1996; Gabriel et al., 1997; Barcan et al., 1998; García et al., 1998; Sesli y Tüzen, 1999; Svoboda et al., 2000), lo cual demuestra que ciertas especies pueden ser útiles para distinguir entre áreas contaminadas y no contaminadas.

Adicionalmente, para algunas especies cultivables existe la posibilidad de probar su capacidad como bioindicadores, ya que pueden hacerse estudios de incorporación de metales en el laboratorio. Este es el caso de *Daedalea quercina* (Gabriel et al., 1996) y *Agaricus bisporus* (Rácz et al., 1996, 1998; Kalač y Svoboda, 2000). Lamentablemente la limitante para hacer estos estudios en hongos es, como se mencionó antes, que sean cultivables, lo cual excluye de este tipo de experimentos a la gran mayoría de especies silvestres.

Para finalizar esta sección, es necesario subrayar que el encontrar una especie bioacumuladora de al menos un metal y que pruebe ser útil como bioindicadora, representa varias ventajas (Markert, 1996). Por ejemplo, permite hacer el trabajo analítico a concentraciones más altas, lo que mejora las características de desempeño del método de análisis; asegura el beneficio económico, ya que no hay que gastar en instalación y mantenimiento de equipos de monitoreo; además, si la especie puede conservarse con facilidad por períodos largos (como es el caso de la mayoría de los hongos macroscópicos), posibilita la realización de análisis retrospectivos.

2.3.3 Relación de concentraciones suelo-hongo

Entre las características que debe poseer un hongo para ser considerado bioindicador para metales, está el que presente una relación clara entre las concentraciones en el medio y en el cuerpo fructífero. Para una especie bioacumuladora, por ejemplo, es de esperar que un incremento en la concentración de un elemento en el medio, vaya seguido por un aumento proporcional en la concentración de ese elemento en el hongo. De darse una situación así, el correspondiente factor de bioconcentración (ver sección 2.3.1) debe presentar un valor casi constante cada vez que se calcule. Esta relación de concentraciones es por lo tanto muy útil, ya que no sólo permite evaluar la bioacumulación, sino que puede emplearse para determinar la capacidad bioindicadora de una especie en un lugar determinado.

En la tabla 2.6 se muestran algunas otras expresiones que relacionan las respectivas concentraciones de un elemento en un hongo y en el medio, y que aparecen frecuentemente en estudios de especies que acumulan elementos estables y/o radioisótopos. El hecho de que se indique el medio o sustrato a partir del cual se hace la determinación de una de las dos concentraciones necesarias para construir la relación y de que en el caso del suelo se especifique la profundidad a la cual se hizo el muestreo, permite que se puedan hacer comparaciones útiles con los cocientes obtenidos en otros trabajos.

Todas las relaciones de la tabla 2.6 habitualmente toman en cuenta las concentraciones elementales en el suelo, por lo que en general a cada una se le conoce como relación de concentraciones suelo-hongo. Además de la utilidad que tienen para evaluar la

bioacumulación y la capacidad bioindicadora en un hongo, estas relaciones dan una idea de la movilidad y la biodisponibilidad que tiene cierto elemento químico. Cuando el valor del cociente es grande indica que el elemento está relativamente libre en la disolución del suelo, mientras que un valor pequeño denota que el elemento se encuentra unido al material orgánico o inorgánico del sustrato o que está enlazado a alguna molécula que lo mantiene en una forma insoluble y por lo tanto no biodisponible.

Tabla 2.6. Relaciones de uso frecuente que describen la acumulación de un elemento por parte de un hongo, a partir de un medio o sustrato específico.

Nombre de la relación de concentraciones	Unidades en el dividendo y divisor de la relación ^a	Medio en el cual se determina la concentración	Referencia
Factor de bioconcentración	(mg/kg)/(mg/kg)	Suelo	Falandysz y Danisiewicz, 1995
	(µg/g)/(µg/g)	Suelo, humus, madera	Falandysz y Chwir, 1997
Factor de concentración	(µg/g)/(µg/g)	Humus	Fischer et al., 1995
Factor de transferencia	(µg/g)/(µg/g)	Suelo (tomado de 0-5cm de profundidad)	Yoshida y Muramatsu, 1997
	(mg/kg)/(mg/kg)	Suelo (tomado de 0-5cm de profundidad)	Gasó et al., 2000b
	(Bq/kg)/(Bq/kg)	Suelo (tomado a la profundidad donde crece el micelio), humus, madera	Yoshida et al., 1994
		Suelo (tomado de 0-5cm de profundidad)	Gasó et al., 1998
	(mg/kg)/(mg/kg) (Bq/kg)/(Bq/kg)	Suelo (tomado de 0-12cm)	Tsukada et al., 1998 ^b
Relación de concentraciones	(mg/kg)/(mg/kg)	Suelo (tomado de 0-5cm de profundidad)	Yoshida y Muramatsu, 1998
	(Bq/kg)/(Bq/kg)	Suelo (tomado de 0-10cm de profundidad)	Kirchner y Daillant, 1998
Coefficiente o factor de transferencia agregado	(Bq/kg)/(Bq/m ²)	Suelo	IAEA, 1994 Gillett y Crout, 2000 Gasó et al., 2000a ^c

^a En general, una relación de concentraciones se define como (concentración del elemento en el hongo, peso seco)/(concentración del elemento en el medio o sustrato, peso seco).

^b La concentración en el hongo está referida a peso húmedo.

^c La concentraciones en el hongo y en el suelo están referidas a peso húmedo.

Para elegir la relación que más conviene utilizar en una investigación, deben considerarse, entre otros factores, sobre qué sustrato se desarrollan las especies estudiadas (humus, suelo, madera, otro hongo, etcétera), las propiedades químicas de los elementos que se analizan (si tienden o no a estar enlazados a materia orgánica o inorgánica) y, desde luego, los fines particulares de la propia investigación. En principio se puede hacer uso de la relación de concentraciones (ver parte baja de la tabla 2.6), ya que su uso es válido tanto para elementos estables como para radioisótopos (Gasó et al., 1998).

2.4 Análisis instrumental

2.4.1 Fundamentos de las técnicas analíticas empleadas

Los principios de las cuatro técnicas de análisis que se usaron en este trabajo, se describen brevemente a continuación.

En la espectrometría de fluorescencia de rayos X, la muestra es irradiada por un haz de rayos X. Bajo estas condiciones, los electrones de las capas internas de los átomos que constituyen a la muestra son desalojados al absorber la energía del haz primario; posteriormente, los electrones externos ocupan los *huecos* dejados por los electrones internos y al hacerlo emiten rayos X característicos que pueden ser asociados a un elemento químico particular (Jenkins, 1999).

Por su parte, en la espectroscopía de absorción atómica, la muestra en disolución se quema junto con una mezcla de gases (aire-acetileno, por ejemplo); la combustión ocasiona que los átomos de la muestra queden libres y en fase de vapor. Al hacer incidir sobre la flama un haz de radiación electromagnética, cada tipo de átomo absorbe de éste una energía específica y diferente de la que absorben los demás, que utiliza para pasar del estado basal a un estado excitado y que a su vez permite hacer la identificación del elemento correspondiente (Willard et al., 1988).

En la técnica de plasma acoplado inductivamente-espectrometría de masas, la muestra (en forma de aerosol, vapor o polvo) es acarreada con argón hacia un plasma de este mismo gas (una mezcla de argón, cationes argón y electrones), donde la temperatura puede llegar a los 10000 K. Como consecuencia de esto, la muestra se atomiza y luego se ioniza. Los cationes generados pasan entonces al espectrómetro de masas. Ahí son separados con ayuda de un campo magnético en función de su relación masa/carga, para finalmente ser enviados al detector, donde cada haz de iones es transformado en una señal eléctrica que permite hacer el análisis cualitativo y cuantitativo (Skoog y Leary, 1996).

En la espectrometría gama, las radiaciones emitidas por la muestra son convertidas en una señal eléctrica por el detector, que puede ser, por ejemplo, un material semiconductor. El fundamento de las determinaciones por medio de esta técnica es el siguiente. Cuando un fotón procedente de la muestra llega al detector, se desprende un electrón de uno de sus átomos. Este fotoelectrón pierde la energía cinética que tiene en exceso ionizando a otros cientos o miles de átomos que tiene alrededor, lo que origina un aumento de la conductividad. Al aplicar un potencial al detector, se produce un pulso de corriente, cuyo tamaño es proporcional a la energía del fotón absorbido, haciéndose posible la determinación y cuantificación de la radiación respectiva (Skoog y Leary, 1996).

2.4.2 Ventajas y desventajas de las técnicas analíticas utilizadas

Las técnicas mencionadas en la sección 2.4.1 fueron seleccionadas con base en ciertas cualidades que se resumen en la tabla 2.7. También se incluyen en la tabla algunos de sus inconvenientes.

Tabla 2.7. Características de la fluorescencia de rayos X, la espectroscopía de absorción atómica, el plasma acoplado inductivamente-espectrometría de masas y la espectrometría gama.

Técnica	Ventajas	Desventajas
Fluorescencia de rayos X	<ul style="list-style-type: none"> • La preparación de las muestras es mínima. • Los análisis son rápidos. • Es posible analizar varios elementos en una sola muestra. • En general presenta bajos límites de detección. 	<ul style="list-style-type: none"> • Interferencias por efecto de la matriz. • Los límites de detección son mayores que en otros métodos.
Absorción atómica	<ul style="list-style-type: none"> • Los análisis son rápidos. • Los límites de detección son bajos para gran cantidad de elementos. 	<ul style="list-style-type: none"> • La preparación de las muestras es laboriosa.
Plasma acoplado inductivamente-espectrometría de masas	<ul style="list-style-type: none"> • Los análisis son rápidos. • Presenta límites de detección muy bajos. • Las interferencias espectrales son mínimas. 	<ul style="list-style-type: none"> • La preparación de las muestras es laboriosa. • El costo del análisis es elevado.
Espectrometría gama	<ul style="list-style-type: none"> • La preparación de las muestras es mínima. 	<ul style="list-style-type: none"> • Los análisis suelen ser muy lentos. • En ocasiones se requiere una cantidad importante de muestra para llevar a cabo los análisis.

Fuente: Willard et al. (1988) y Skoog y Leary (1996).

3. Objetivos

3.1 Justificación

El estudio de las composiciones elementales del suelo de una región y de las especies de hongos que en ella fructifican es importante y útil en los campos ambiental y toxicológico, como se habrá podido notar por todo lo que se ha expuesto hasta aquí.

En México existen sólo unos cuantas investigaciones en muestras de suelos y de hongos que fueron colectadas en la parte central del país (Estado de México y alrededores), donde se reportan las concentraciones de varios elementos estables, principalmente metales (Gaso et al., 2000b) y radioisótopos como ^{137}Cs y ^{40}K (Gaso, 1998; Gaso et al., 1998, 2000a,b). Con base en los resultados de dichas investigaciones, se ha considerado conveniente profundizar en el estudio de ciertas especies como *Clavariadelphus truncatus*, *Gomphus floccosus*, *Agaricus silvicola*, *Agaricus campestris*, *Cantharellus cibarius*, *Morchella esculenta*, *Amanita caesarea*, *Boletus edulis*, *Boletus erythropus*, *Cortinarius caerulescens* y *Tricholoma magnivelare*, en vista de que han mostrado una capacidad aceptable como bioacumuladoras.

Las técnicas analíticas que se utilizaron en este trabajo (fluorescencia de rayos X, plasma acoplado inductivamente-espectrometría de masas, absorción atómica y espectrometría gama) fueron elegidas con base en algunas de sus ventajas, como por ejemplo la preparación mínima que requieren las muestras, la posibilidad que se tiene de realizar análisis multielementales de manera relativamente rápida y sencilla y/o los bajos límites de detección para ciertos elementos (sección 2.4.2).

Enseguida se definen de manera puntual los objetivos que se persiguen en esta tesis.

3.2 Objetivo general

- Determinar las concentraciones de varios elementos metálicos (y algunos no metálicos) en muestras de diferentes especies de hongos comestibles y de suelos, todas ellas colectadas en entidades de la región central de México, utilizando para tal propósito las técnicas de fluorescencia de rayos X ó absorción atómica para el análisis de Na, K, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Y, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Si, Pb, P y As, plasma acoplado inductivamente-espectrometría de masas para cuantificar Cs y espectrometría gama para obtener las concentraciones de actividad de ^{137}Cs y ^{40}K , con el fin de ampliar el conocimiento que se tiene actualmente en México acerca de la composición elemental en el tipo de muestras mencionadas.

3.3 Objetivos particulares

- Obtener valores representativos de concentraciones elementales, tanto para el conjunto de muestras de suelos como para el de las especies de hongos macroscópicos estudiadas, a partir del cálculo de algunas medidas de tendencia central, con objeto de poder evaluar para cada elemento analizado la correspondiente relación de concentraciones suelo-hongo.

Objetivos

- Encontrar las relaciones entre pares de elementos contenidos en los hongos por medio del cálculo de coeficientes de correlación, con la finalidad de identificar a aquellos elementos cuya presencia esté afectando de manera positiva o negativa la incorporación de otros.
- Calcular la relación de concentraciones suelo-hongo para cada elemento químico analizado y para cada especie de hongo estudiada por medio de la expresión (concentración del elemento en el hongo)/(mediana de la concentración del elemento en las muestras de suelo). Esto permite determinar cuales son los elementos que se bioacumulan en una especie en particular.
- Identificar las especies bioacumuladoras para cada elemento químico, luego de analizar los valores de cada relación de concentraciones, para juzgar posteriormente si tienen la capacidad para ser empleadas como bioindicadoras.
- Señalar aquellas especies que presentan niveles relativamente altos de ciertos elementos, después de haber examinado los resultados de las concentraciones en cada una de ellas, con la intención de evaluar si las poblaciones que acostumbran alimentarse con estos organismos pudieran tener el riesgo de sufrir una intoxicación crónica por consumirlos.
- Identificar las posibles fuentes de aporte de cada uno de los elementos químicos analizados. En el caso de los hongos, esto puede lograrse con ayuda de los contenidos elementales en los suelos que se obtengan en este trabajo y con datos de otras investigaciones sobre depositación atmosférica; para los suelos, también se puede recurrir a datos publicados acerca de la depositación atmosférica, pero sobre todo, a la información existente relacionada con la composición química de los materiales generadores del suelo. El propósito es comprender mejor cómo es que se lleva a cabo el movimiento de elementos en los ecosistemas boscosos.

Objetivos

- Encontrar las relaciones entre pares de elementos contenidos en los hongos por medio del cálculo de coeficientes de correlación, con la finalidad de identificar a aquellos elementos cuya presencia esté afectando de manera positiva o negativa la incorporación de otros.
- Calcular la relación de concentraciones suelo-hongo para cada elemento químico analizado y para cada especie de hongo estudiada por medio de la expresión (concentración del elemento en el hongo)/(mediana de la concentración del elemento en las muestras de suelo). Esto permite determinar cuales son los elementos que se bioacumulan en una especie en particular.
- Identificar las especies bioacumuladoras para cada elemento químico, luego de analizar los valores de cada relación de concentraciones, para juzgar posteriormente si tienen la capacidad para ser empleadas como bioindicadoras.
- Señalar aquellas especies que presentan niveles relativamente altos de ciertos elementos, después de haber examinado los resultados de las concentraciones en cada una de ellas, con la intención de evaluar si las poblaciones que acostumbran alimentarse con estos organismos pudieran tener el riesgo de sufrir una intoxicación crónica por consumirlos.
- Identificar las posibles fuentes de aporte de cada uno de los elementos químicos analizados. En el caso de los hongos, esto puede lograrse con ayuda de los contenidos elementales en los suelos que se obtengan en este trabajo y con datos de otras investigaciones sobre depositación atmosférica; para los suelos, también se puede recurrir a datos publicados acerca de la depositación atmosférica, pero sobre todo, a la información existente relacionada con la composición química de los materiales generadores del suelo. El propósito es comprender mejor cómo es que se lleva a cabo el movimiento de elementos en los ecosistemas boscosos.

4. Materiales y métodos

4.1 Equipos

En el análisis de las muestras de suelo por fluorescencia de rayos X se empleó un espectrómetro Siemens (modelo SRS 3000).

Para la determinación de concentraciones elementales en la muestra del hongo *Clavariadelphus truncatus* por absorción atómica, se utilizó un espectrofotómetro Varian SpectrAA 220, equipado con lámparas de cátodo hueco.

Por otra parte, el Cs se cuantificó en las muestras de suelo y hongos por plasma acoplado inductivamente-espectrometría de masas, ICP-MS, por las siglas del nombre en inglés (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry), para lo cual se requirió de un espectrómetro VG Elemental PQ3.

A su vez, las concentraciones de actividad de ^{137}Cs y ^{40}K se obtuvieron con un sistema de espectrometría gama de bajo nivel de conteo, al cual se acopló un detector de germanio hiperpuro HPGe Princeton Gamma Tech., modelo N-IGC 29 y también un "software" especializado para el análisis e interpretación de los espectros gama obtenidos.

4.2 Muestreo

4.2.1 Descripción de la zona de muestreo

El área de estudio comprendió principalmente los alrededores del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), el cual se localiza en el Estado de México, en un punto cercano a la parte poniente del Distrito Federal. Varios lugares situados a no más de 20 km de distancia del ININ son bosques seminaturales, pertenecientes al eje volcánico transversal y se encuentran a altitudes entre 3000 y 3700 m (Gasó et al., 2000b).

El suelo de la región es principalmente de origen volcánico y tiene un contenido promedio de materia orgánica de $10 \pm 2\%$ (Gasó et al., 1998).

En la zona el clima es semifrío subhúmedo, con temperatura media anual de $11\text{ }^\circ\text{C}$ y precipitación promedio anual de 1170 mm, que ocurre principalmente durante el verano, en los meses de junio, julio, agosto y septiembre (Gasó et al., 2000b).

La vegetación dominante está constituida por pinos (*Pinus gregii*, *P. teocote*, *P. oocarpa*), enebros (*Juniperus monosperma*), abetos (*Abies religiosa*) y robles (*Quercus mexicana*, *Quercus sp.*), algunas especies de musgos, tales como *Bryum procerum*, *Thuidium delicatulum* y *Orthotrichum malacopyllum* y gran variedad de especies de hongos macroscópicos que aparecen en la zona boscosa desde junio hasta septiembre (Gasó et al., 1998). Entre estas últimas, en la tabla 4.1 aparecen las especies comestibles que fueron seleccionadas para este estudio.

4.2.2 Colecta de muestras

Se colectaron 12 muestras de suelos en los lugares y en los años que se indican en la tabla 4.2. Los sitios de muestreo a los que se hace referencia en dicha tabla pueden observarse en el mapa de la figura 4.1.

Tabla 4.1. Nombres científicos y comunes y épocas de fructificación de los hongos comestibles considerados en este estudio.

Nombre científico	Nombre común	Meses en que fructifica				
		Jun	Jul	Ago	Sep	Oct
<i>Morchella esculenta</i> (L.) Pers.:Fr.	Mazorca, elotito, morita			✓	✓	✓
<i>Clavariadelphus truncatus</i> (Quél.) Donk	Palillo de tambor, mujercita amarilla, dedito, goterito			✓	✓	
<i>Cantharellus cibarius</i> Fr.	Duraznillo, amarillo, membrillo			✓	✓	
<i>Gomphus floccosus</i> Schwein. & Sing.	Corneta, trompeta	✓	✓	✓	✓	✓
<i>Amanita caesarea</i> (Scop.:Fr.) Pers.:Schwein	Yemita, jicarita, tecomate naranja	✓	✓	✓		
<i>Agaricus campestris</i> L.:Fr.	Hongo de San Juan, llanero	✓	✓	✓	✓	✓
<i>Agaricus sylvicola</i> (Vital Fr.)	Champiñón grande, champiñón de monte			✓	✓	
<i>Cortinarius caerulescens</i> (Schaeff.:Secr.) Fr. y <i>C. glaucopus</i> (Schaeff.:Fr) Fr.	Tinta		✓	✓	✓	
<i>Boletus edulis</i> Bull.:Fr.	Pambazo, pancita, cemita		✓	✓	✓	
<i>Boletus erythopus</i> , <i>B. luridus</i> (Fr.) Krombh y Schaeff.:Fr.	Galambo			✓	✓	
<i>Tricholoma magnivelare</i>	Hongo blanco, matsutake americano		✓	✓		

Cada muestra se tomó de una superficie de 279 cm² y hasta una profundidad de 5 cm, con lo cual se obtuvieron 2.5 kg de suelo. Algunas de estas muestras se tomaron de los mismos sitios de donde se colectaron los hongos.

Los hongos colectados, las fechas en las que se hicieron los muestreos, así como los sitios donde se realizaron los mismos, se encuentran en la tabla 4.3 (en la figura 4.1 se pueden ubicar los lugares a los que se hace referencia en la tabla). En total se reunieron 16 muestras de especies individuales y 2 muestras compuestas. Cada una de estas últimas se preparó mezclando varias especies representativas que fructificaron en 1985 y en 1986, respectivamente.

4.3 Preparación de muestras

Después de la colecta, las muestras de suelo se pasaron a través de una malla de 2 mm y se dejaron secar al aire. Por su parte, a los especímenes de hongos se les removieron cuidadosamente los restos de suelo y humus que tenían adheridos y después se secaron en

Tabla 4.2. Lugar y año de colecta de las muestras de suelo analizadas.

Sitio de muestreo	Punto de muestreo ^a	Año de colecta
CNM ^b	1	1985
CNM	1	1995
Cerro Coatepec	3	1997
Ajusco	11	1998
Cerro Cempoala	8	1998
Valle del Conejo	2	1998
Cerro Coatepec	3	1999
Cerro Cruz Blanca	6	1999
Cerro Capulín	10	1999
Valle del Conejo	2	1999
Xalatlaco	5	1999
Nopalillo	13	2000

^a Ver mapa en la figura 4.1.

^b Centro Nuclear de México, perteneciente al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.

Tabla 4.3. Lugar y año de colecta de las especies de hongos comestibles estudiadas.

Muestra	Sitio de muestreo	Punto de muestreo ^a	Año de colecta
Compuesta A ^b	CNM ^c	1	1985
Compuesta B ^b	CNM	1	1986
<i>Agaricus campestris</i>	CNM	1	1993
<i>Clavariadelphus truncatus</i>	CNM	1	1993
<i>Boletus edulis</i>	CNM	1	1995
<i>Clavariadelphus truncatus</i>	Cerro Coatepec	3	1995
<i>Clavariadelphus truncatus</i>	CNM	1	1996
<i>Clavariadelphus truncatus</i>	CNM	1	1997
<i>Gomphus floccosus</i>	CNM	1	1997
<i>Boletus erythropus</i>	Valle del Conejo	2	1998
<i>Cortinarius caerulescens</i>	CNM	1	1998
<i>Gomphus floccosus</i>	Cerro Coatepec ^d	3	1998
<i>Agaricus silvicola</i>	Xalatlaco ^d	5	1999
<i>Amanita caesarea</i>	Río Frío ^e	12	1999
<i>Boletus edulis</i>	Cerro Cruz Blanca	6	1999
<i>Cantharellus cibarius</i>	San Juan de las Huertas ^e	9	1999
<i>Morchella esculenta</i>	San Juan de las Huertas ^e	9	1999
<i>Tricholoma magnivelare</i>	Nopalillo	13	2000

^a Ver mapa en la figura 4.1.

^b Muestras compuestas por mezcla de varias especies representativas de la zona de estudio.

^c Centro Nuclear de México, perteneciente al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.

^d Especies del lugar que se indica, pero adquiridas en el mercado de Santiago Tianguistengo en el Estado de México.

^e Especies del sitio que se indica, pero adquiridas en el mercado de Jamaica en la Ciudad de México.

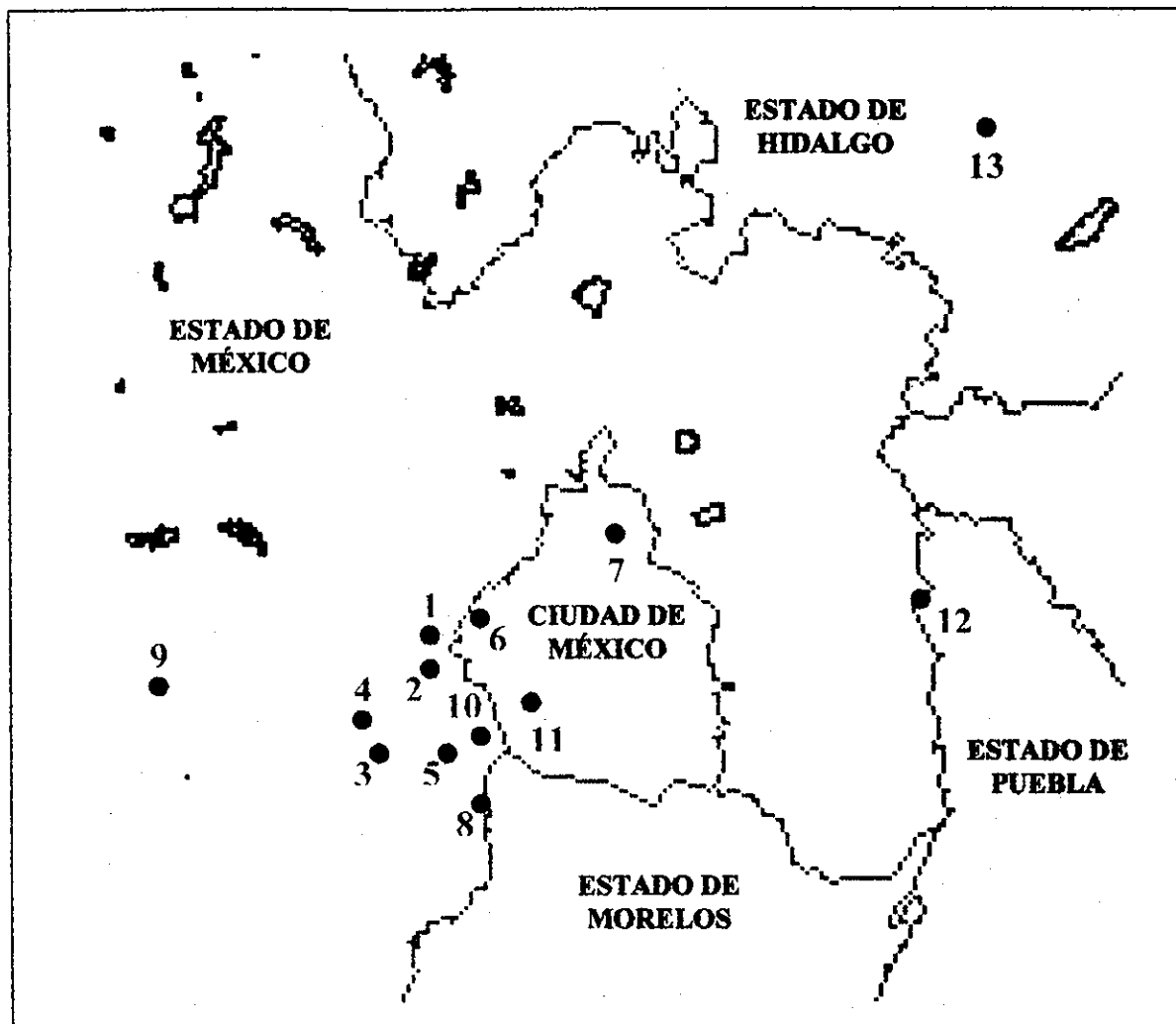


Figura 4.1. Mapa que indica los puntos de muestreo de suelos y hongos comestibles.

1. Centro Nuclear de México del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.
2. Valle del Conejo
3. Cerro Coatepec
4. Mercado de Santiago Tianguistengo
5. Xalatlaco
6. Cerro Cruz Blanca
7. Mercado de Jamaica
8. Cerro Cempoala
9. San Juan de las Huertas
10. Cerro Capulín
11. Ajusco
12. Río Frío
13. Nopalillo

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

una estufa a 125 °C por 48 horas; posteriormente se pulverizaron en un molino, hasta quedar con un tamaño de malla de 1 mm. De aquí en adelante, la preparación adicional de las muestras dependió de la técnica analítica a utilizar.

4.3.1 Preparación de muestras de suelos para análisis por fluorescencia de rayos X

La preparación de muestras de suelos para la cuantificación tanto de elementos mayores como menores, se basó en los procedimientos descritos por Buhrke et al. (1998).

Todas las muestras de suelo se calcinaron en una mufla a 450 °C durante 4 horas, con el objeto de eliminar al máximo las varitas y otros restos de materia orgánica que pudieran interferir con la manipulación y el análisis posteriores.

Para la determinación de aquellos elementos presentes en cantidades grandes (elementos mayores), cada muestra debió ser preparada de la siguiente manera: se pesó 1 g de muestra; previamente secados en una estufa a 105 °C por 2 horas, también se pesaron 4.5 g de metaborato de litio (LiBO_2) y 4.5 g de tetraborato de litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}$) anhidros (grado puro, Corporation Scientifique Claisse Inc.) para utilizarlos como fundentes. Se molieron juntos los sólidos en un mortero de ágata y se colocó la mezcla en un crisol hecho de una aleación de Pt-Au; se agregaron a la mezcla 20 μL de una disolución acuosa (en agua nanopura) de yoduro de litio (LiI , 99.9%, Aldrich) 10 % p/v como tensoactivo y se procedió a fundirla en un horno Claisse Fluxy (Corporation Scientific Claisse Inc.). En este aparato la fusión se llevó a cabo en varias etapas continuas, cada una bajo condiciones de operación específicas, las cuales fue necesario determinar previamente. En la tabla 4.4 aparece el programa para fusión que finalmente fue alimentado a la unidad de control del horno y que resultó ser adecuado para todas las muestras de suelos estudiadas. Al final, la mezcla fundida se dejó enfriar para obtener un disco de cristal, o la muestra en perla, como también se le conoce.

Por otro lado, para realizar los análisis de los elementos con niveles de concentración pequeños (elementos menores) y con el propósito de que los resultados que se obtuvieran fueran superiores a los límites de detección habituales, cada suelo se preparó como se describe a continuación: se calentó la muestra a 60 °C, hasta que tuvo un peso

Tabla 4.4. Programa para fusión que se estableció en la unidad de control del horno Claisse Fluxy. Las condiciones de operación que aquí aparecen, permitieron que la fusión de las muestras de suelo se realizara de manera apropiada.

Paso de programa	F0	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9
Velocidad de rotación del crisol ^a	0	10	10	10	30	50	10	10	—	—
Flujo de gas ^b	15	10	15	30	40	50	50	50	—	—
Duración del paso de programa ^c	0:05	0:15	0:15	0:30	3:00	7:00	0:05	0:01	3:00	1:30

^a Unidades arbitrarias

^b Unidades arbitrarias

^c Minutos:segundos

constante, con el fin de asegurar la eliminación completa de humedad. Se pesaron entonces 3.6 g de muestra y 0.8 g de cera de carbono en polvo Hoechst C (Química Hoechst de México). Ambas sustancias se colocaron, junto con una pequeña esfera de alúmina, dentro de un cilindro de este mismo material. El recipiente se mantuvo en agitación por 5 minutos en un molino marca Spex (modelo 8000 Miller/Mill), con objeto de homogeneizar el tamaño de partícula de la mezcla.

En el portamuestras de una prensa pastilladora marca Herzog (modelo HTP40), se colocó una charola de aluminio de 5 cm de diámetro y sobre ella se adicionaron 4 g de ácido bórico (H_3BO_3 , 99.5 %, Aldrich). El ácido se distribuyó en la charola con una espátula de teflón (para evitar contaminaciones), hasta formar una capa de espesor uniforme. Sobre ésta se agregó la mezcla homogeneizada del suelo y la cera y de igual manera se extendió con la espátula para formar una segunda capa. Por último, la muestra se sometió a una fuerza de 200 kN (2×10^{10} dinas), por aproximadamente un minuto.

4.3.2 Preparación de una muestra del hongo *Clavariadelphus truncatus* para su análisis por absorción atómica

En vista de que la técnica de fluorescencia de rayos X no resultó adecuada para la cuantificación de elementos mayores y menores en hongos, se eligió una de las muestras del hongo *Clavariadelphus truncatus* (colectada en 1995 en Cerro Coatepec) para la determinación de varios elementos químicos por absorción atómica utilizando el método de las adiciones estándar.

La preparación de la muestra fue la siguiente: el hongo pulverizado se puso a peso constante calentándolo en una estufa a 60 °C. Una vez hecho lo anterior, se pesó 1 g de muestra en un vaso de precipitados de 30 mL y se le adicionaron 15 mL de HNO_3 Suprapur® (la operación se llevó a cabo por sextuplicado). Los vasos se colocaron en una parrilla y se mantuvieron en calentamiento durante 72 horas para que se llevara a cabo la digestión de la muestra. De manera simultánea se calentaron tres vasos de precipitados, cada uno sólo con 15 mL de HNO_3 Suprapur®, para usarlos posteriormente como blancos.

Una vez pasado el tiempo de digestión, cada muestra, incluyendo los blancos, se aforaron con agua desionizada a 25 mL. Las disoluciones que se prepararon posteriormente, así como las adiciones que se hicieron a cada una de ellas para poder llevar a cabo los análisis se presentan en la tabla 4.5.

4.3.3 Preparación de muestras para análisis por ICP-MS

El procedimiento que se utilizó en este trabajo para preparar suelos y hongos para su análisis por ICP-MS, se encuentra descrito en el artículo de Gaso et al. (2000b). Dicho procedimiento consistió en lo siguiente: a 0.2-1 g de muestra se le adicionaron 10 mL de ácido fluorhídrico (HF) y 4 mL de ácido perclórico ($HClO_4$); la mezcla se calentó en una parrilla a 130 °C. Al final del proceso de digestión, la disolución se evaporó hasta llevar a sequedad y los residuos se redisolviaron en ácido nítrico (HNO_3) al 5 %.

Tabla 4.5. Características de las disoluciones de una muestra digerida del hongo silvestre comestible *Clavariadelphus truncatus*, para su análisis por absorción atómica de flama.

Elemento analizado	mL de muestra ^a	Concentraciones finales adicionadas del elemento correspondiente ^b (mg/L)	Supresor de ionización ^c	Línea espectral medida (nm)
Cu	3	1, 2, 4	-	324.8
Fe	3	1.25, 2.5, 5	-	248.3
Zn	3	0.2, 0.4, 0.8	-	213.9
Mn	5	0.5, 1, 2	-	279.5
Pb	5	0.05, 0.1, 0.2	-	217.0
Ca	1	4, 8, 16	K	422.7
Na	1	0.1, 0.2, 0.4	K	589.0
Al	1	5, 10, 20	K	309.3
Sr	6	0.5, 1	K	460.7

^a Tomados de la disolución original de 25 mL y aforados a 10 mL con agua desionizada.

^b Todas las disoluciones adicionadas fueron preparadas a partir de disoluciones patrón.

^c La concentración final de K en estas muestras, tanto en las adicionadas como en las no adicionadas, fue de 2000 mg/L, para lo cual se añadió a cada una el volumen necesario a partir de una disolución patrón preparada con KCl.

4.3.4 Preparación de muestras para análisis por espectrometría gama

Para determinar las concentraciones de actividad de elementos radioactivos se utilizó la espectrometría gama. La preparación de suelos y hongos para esta técnica fue mínima y se limitó al tratamiento señalado al inicio de la sección 4.3. Los pasos posteriores para obtener las concentraciones se mencionan brevemente en el próximo capítulo y se pueden encontrar también en el artículo de Quintero et al. (1996) y en el de Gaso et al. (1998).

4.4 Determinación de concentraciones elementales en suelos y hongos

Se analizó un total de 27 elementos químicos en los suelos y 3 en las muestras de hongos colectadas. En una muestra del hongo *Clavariadelphus truncatus* se cuantificaron 9 elementos más. En la tabla 4.6 se indican los elementos que se determinaron en cada tipo de muestra, así como la técnica que se utilizó para hacer el análisis cuantitativo de cada uno de ellos.

Para todos los elementos mayores y vestigiales determinados por fluorescencia, se utilizó el algoritmo de corrección por efecto de absorción-reforzamiento propuesto por Lachance y Traill (Tertian et al., 1982). Mediante este algoritmo se obtuvieron los coeficientes de absorción por efecto interelemental y se aplicaron éstos a las curvas de calibración. Para la elaboración de las curvas se emplearon los materiales de referencia estándar de la tabla 4.7. La preparación de estos materiales fue exactamente la misma que la que se usó para las muestras correspondientes, omitiendo únicamente el paso de la calcinación. Adicionalmente se utilizó el estándar GBW-07312/GSD-12 (sedimento de río),

Tabla 4.6. Elementos cuantificados en muestras de suelos y hongos, junto con las técnicas de análisis correspondientes.

Elementos determinados		Técnica empleada para la cuantificación
En suelos	En hongos	
Na, K, Mg, Ca, Ti, Mn, Fe, Al, Si, y P		Fluorescencia de rayos X (análisis en perla)
Rb, Sr, Ba, Y, Zr, V, Nb, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb y As		Fluorescencia de rayos X (análisis en muestra prensada)
	Na, Ca, Sr, Mn, Fe, Cu, Zn, Al y Pb	Absorción atómica de flama ^a
Cs	Cs	Plasma acoplado inductivamente-espectrometría de masas
¹³⁷ Cs y ⁴⁰ K	¹³⁷ Cs y ⁴⁰ K	Espectrometría gama

^a El análisis por absorción atómica únicamente se hizo a una muestra de *Clavariadelphus truncatus*.

para validar el método. La exactitud se evaluó para cada elemento analizado por medio del cálculo del error relativo en la medición y del porcentaje de recobro. Para esto se requirió del correspondiente valor certificado y de una concentración experimental promedio, que se obtuvo de los resultados de 4 mediciones independientes. También se hizo una estimación de la precisión al calcular la desviación estándar relativa (DER) para cada conjunto de mediciones. Los análisis en perla se corrieron por triplicado en muestras independientes (a excepción de la muestra de suelo colectada en el Valle del Conejo en 1999, de la cual sólo se pudieron preparar dos muestras). En las muestras prensadas los análisis se llevaron a

Tabla 4.7. Materiales de referencia estándar empleados en la calibración del equipo de fluorescencia de rayos X, para los análisis de muestras de suelo.

Material de referencia estándar	Tipo de material	Productor
AC - E ^a	Granito	GIT-IWG ^c
BIR - 1 ^a	Basalto	USGS ^d
DNC - 1 ^a	Dolerita	USGS
DR - N ^a	Diorita	ANRT ^e
DTS - 1 ^a	Dunita	USGS
LKSD - 1 ^{a,b}	Sedimento lacustre	CCMET ^f
LKSD - 2 ^{a,b}	Sedimento lacustre	CCMET
LKSD - 3 ^{a,b}	Sedimento lacustre	CCMET

Tabla 4.7. (Continuación.)

Material de referencia estándar	Tipo de material	Productor
ES - 1 ^a	Arcilla	GS ^g
ES - 3 ^a	Caliza	GS
ES - 4 ^a	Dolostone	GS
ES - 5 ^a	Arenisca	GS
ES - 14 ^a	Caliza	GS
ES - 15 ^a	Ceniza volcánica	GS
FK - N ^a	Feldespato potásico	ANRT
GBW-07309/GSD - 9 ^{a,b}	Sedimento de río	NRCCRM ^h
GBW-07310/GSD - 10 ^a	Sedimento de río	NRCCRM
GBW-07311/GSD - 11 ^{a,b}	Sedimento de río	NRCCRM
GS - N ^a	Granito	ANRT
GBW-07103/GSR - 1 ^a	Roca	NRCCRM
GBW-07104/GSR - 2 ^a	Roca	NRCCRM
GBW-07105/GSR - 3 ^a	Basalto olivino	NRCCRM
GBW-07106/GSR - 4 ^a	Arenisca	NRCCRM
GBW-07107/GSR - 5 ^{a,b}	Roca	NRCCRM
GBW-07108/GSR - 6 ^{a,b}	Roca carbonato	NRCCRM
GBW-07401/GSS - 1 ^{a,b}	Suelo podzólico	NRCCRM
GBW-07402/GSS - 2 ^{a,b}	Suelo marrón	NRCCRM
GBW-07403/GSS - 3 ^a	Suelo amarillo-café	NRCCRM
GBW-07404/GSS - 4 ^{a,b}	Suelo calizo amarillo	NRCCRM
GBW-07405/GSS - 5 ^{a,b}	Suelo amarillo-rojo	NRCCRM
GBW-07406/GSS - 6 ^{a,b}	Suelo amarillo-rojo	NRCCRM
GBW-07407/GSS - 7 ^{a,b}	Laterita	NRCCRM
GBW-07408/GSS - 8 ^{a,b}	Loess	NRCCRM
RGM - 1-B ^a	Riolita	USGS
SDC - 1 ^a	Mica esquistos	USGS
SIEM - 01 ^a	Granito	Siemens ⁱ
SIEM - 03 ^a	Peridotita	Siemens
SIEM - 05 ^a	Cordierita Gneiss	Siemens
SIEM - 06 ^a	Gabro	Siemens
SIEM - 07 ^a	Tonalita	Siemens
SIEM - 08 ^a	Basalto melilita	Siemens
SIEM - 09 ^a	Pizarra	Siemens
UB - N ^a	Serpentina	ANRT

^a Material de referencia utilizado en las calibraciones para la determinación de elementos mayores.

^b Material de referencia usado en la elaboración de las curvas de calibración para la cuantificación de elementos menores.

^c Groupe International de Travail-International Working Group, Francia.

^d United States Geological Survey, EUA.

^e Association Nationale de la Recherche Technique, Francia.

^f Canada Center for Mineral and Energy Technology, Canadá.

^g Geological Survey, Estonia.

^h National Research Center for Certified Reference Materials, China.

ⁱ Siemens, Alemania.

cabo por duplicado (también en muestras independientes). El orden para introducir las muestras al equipo se aleatorizó con ayuda de una tabla de números aleatorios. La intención de esto fue la de asegurar que en las mediciones correspondientes a una misma muestra, los errores causados por factores no controlados fueran aleatorios. En el apéndice A se incluyen algunas otras características experimentales que se tomaron en cuenta para efectuar los análisis.

Para la cuantificación de elementos por absorción atómica en la muestra del hongo *Clavariadelphus truncatus*, se utilizó el método de las adiciones estándar. Cada disolución se analizó por triplicado, a excepción de las disoluciones para la determinación de Sr, que se analizaron por duplicado.

En la validación del método de ICP-MS (Gasó et al., 2000b), se utilizaron los materiales de referencia estándar IAEA-SOIL 7 (suelo) y NIST SRM 1573a (hojas de jitomate). Para los análisis, cada muestra de suelo se midió 12 veces y cada uno de los especímenes de hongos 8 veces.

El detector de germanio hiperpuro utilizado en las determinaciones de ^{137}Cs y ^{40}K , fue calibrado con patrones certificados de ^{241}Am (59.5 keV), ^{57}Co (122.06 y 136.5 keV), ^{137}Cs (661.66 keV), ^{22}Na (511 y 1274.5 keV) y ^{60}Co (1173.24 y 1332.5 keV) (Quintero et al., 1996; Gasó, 1998; Gasó et al., 1998, 2000a,b); los tiempos de análisis fluctuaron entre 1000 y 60000 s, con el fin de alcanzar límites de detección de 1-2 Bq/kg para ^{137}Cs y de 30 Bq/kg para ^{40}K (Gasó et al., 1998, 2000a,b).

4.5 Análisis estadístico

El análisis estadístico de todos los resultados se efectuó por medio de la hoja de cálculo Microsoft Excel 2000. Las regresiones lineales y los gráficos se realizaron por medio del "software" Microcal Origin versión 6.0.

5. Resultados y discusión

5.1 Características de desempeño de los métodos empleados en los análisis

En la tabla 5.1 se presentan las concentraciones de varios elementos en el material de referencia estándar GBW-07312/GSD-12, obtenidas por fluorescencia. También se puede observar la desviación estándar relativa, el error relativo y el porcentaje de recobro asociado a la determinación de cada elemento. Por medio de estos datos se valoró si el método de fluorescencia era o no adecuado para el análisis de los elementos de interés en los suelos.

Tabla 5.1. Resultados analíticos para un sedimento de río (material de referencia estándar GBW-07312/GSD-12) obtenidos por fluorescencia de rayos X, en comparación con sus valores certificados.

Elemento	Concentración promedio ^a (mg/kg)	Desviación estándar relativa ^b (%)	Valor certificado (mg/kg)	Error relativo en la determinación	Porcentaje de recobro
Na, óxido	3483	2.6	4400	-20.85	79.15
K, óxido	28790	0.5	29100	-1.07	98.93
Rb	276	0.2	270	2.31	102.31
Mg, óxido	4665	0.7	4700	-0.74	99.26
Ca, óxido	11315	0.2	11600	-2.46	97.54
Sr	23	0.0	24.4	-5.74	94.26
Ba	194	1.1	206	-6.07	93.93
Y	34	1.5	29.3	16.89	116.89
Ti	1545	0.7	1510	2.33	102.33
Zr	221	1.7	234	-5.56	94.44
V	42	1.9	46.6	-9.87	90.13
Nb	16	0.0	15.4	3.90	103.90
Cr	47	1.7	35	34.29	134.29
Mn	1396	0.7	1400	-0.29	99.71
Fe(III), óxido	49048	0.1	48800	0.51	100.51
Co	6	0.0	8.8	-31.82	68.18
Ni	13	3.9	12.8	-0.39	99.61
Cu	1261	0.4	1230	2.52	102.52
Zn	492	0.5	498	-1.15	98.85
Al, óxido	95728	0.4	93000	2.93	102.93
Si, dióxido	773880	0.1	772900	0.13	100.13
Pb	272	6.8	285	-4.56	95.44
P	226	1.9	235	-3.89	96.11
As	115	5.8	115	-0.43	99.57

^{a, b} Valor obtenido a partir de los resultados de cuatro determinaciones independientes para cada elemento.

En el sedimento (ver tabla 5.1) se encontraron errores relativos menores al 5 % en la medición de K, Rb, Mg, Ca, Ti, Nb, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Al, Si, Pb, P y As, del 5 al 10 % para Sr, Ba, Zr y V, y entre 10 y 20 % para Na e Y. Por otra parte, el cálculo de la DER sobre la determinación de cada concentración dio valores menores al 1 % para K, Rb, Mg, Ca, Sr, Ti, Nb, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Al y Si, de entre 1 y 2 % para Ba, Y, Zr, V, Cr y P y de 2 a 7 % para Na, Ni, Pb y As.

De los resultados anteriores, se puede ver que el método de fluorescencia de rayos X es apropiado para cuantificar de manera exacta y precisa la mayor parte de los elementos arriba mencionados en las muestras de suelos, sólo teniendo reserva sobre la exactitud de las determinaciones de Na, Cr, Co e Y, ya que para estos elementos se tuvieron los errores relativos más grandes al analizar el sedimento estándar.

Respecto a la validación del método de ICP-MS para los análisis de Cs en suelos y hongos, ésta se hizo con ayuda de los materiales de referencia estándar IAEA-SOIL 7 (suelo) y NIST SRM 1573a (hojas de jitomate). Los errores de las mediciones fueron menores al 10 % para cada valor certificado. La precisión calculada utilizando el material IAEA-SOIL 7 fue de 10 % y con el estándar NIST SRM 1573a de 3.72 % (Gaso et al., 2000b).

Para el método de espectrometría gama, los errores de conteo para las mediciones de las concentraciones de ^{137}Cs y ^{40}K usualmente fueron menores al 10 % (Gaso et al., 1998, 2000a,b).

5.2 Contenido elemental en suelos

Se analizaron 12 muestras de suelos, donde se determinaron las concentraciones de 24 elementos metálicos, incluyendo 2 radioisótopos (Na, K, ^{40}K , Rb, Cs, ^{137}Cs , Mg, Ca, Sr, Ba, Y, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al y Pb) y 3 elementos no metálicos (Si, P y As).

Los elementos estables se cuantificaron por fluorescencia de rayos X, a excepción del Cs, que fue determinado por ICP-MS. Por su parte, las concentraciones de actividad de ^{137}Cs y ^{40}K se obtuvieron por espectrometría gama.

Los resultados correspondientes a los análisis de los elementos mayoritarios, para los suelos colectados entre 1995 y 1999, se encuentran en la tabla 5.2. Se puede observar que, en general, hay homogeneidad entre los valores de concentración de cada elemento, lo cual se refleja en la convergencia de sus respectivas medidas de tendencia central.

En la figura 5.1 se presenta gráficamente la composición promedio de los suelos de la región, de la cual no difiere mucho ninguna de las muestras de la tabla 5.2. Esto es consecuencia lógica de que todas estas muestras fueron colectadas dentro de una zona donde los suelos generalmente son de tipo Andosol Húmico (Gaso et al., 1998).

Al hacer la comparación de los niveles medios de la tabla 5.2 con las concentraciones promedio en otros suelos reportadas por Markert (1996), es posible advertir que en las muestras analizadas hay un contenido relativamente alto de Mg, Ca, Al y P (las concentraciones citadas por Markert para estos elementos son 500-5000, 1000-12000, 71000 y 200-800 mg/kg peso seco, respectivamente). De igual manera, los niveles promedio determinados en esta ocasión para dichos elementos, resultaron ser más altos que los

Tabla 5.2. Concentraciones de elementos mayores (mg/kg peso seco) en muestras de suelos colectadas en la región central de México.

Lugar de muestreo ^a (año de la colecta)	Concentración elemental ^b					
	Na	K	Mg	Ca	Ti	
1(1995)	22184 ± 251	6282 ± 315	15218 ± 86	38237 ± 939	6107 ± 60	
2(1998)	19808 ± 969	7056 ± 206	16766 ± 540	36688 ± 876	6746 ± 262	
2(1999)	18331 ± 1095	5396 ± 292	17068 ± 1059	29696 ± 126	6801 ± 179	
3(1997)	23717 ± 447	6475 ± 412	18978 ± 915	39475 ± 739	6722 ± 178	
3(1999)	25789 ± 1353	6475 ± 412	24084 ± 624	40952 ± 939	6984 ± 54	
5(1999)	24795 ± 658	8578 ± 595	33231 ± 6621	43192 ± 1379	6339 ± 209	
6(1999)	21326 ± 1706	7776 ± 119	19118 ± 1688	29565 ± 2659	7290 ± 195	
8(1998)	20789 ± 1495	8080 ± 630	26396 ± 1220	44931 ± 1356	6151 ± 172	
10(1999)	24039 ± 825	7056 ± 206	26275 ± 1995	40595 ± 888	7030 ± 187	
11(1998)	21746 ± 739	6531 ± 119	28929 ± 3844	42525 ± 1871	6908 ± 213	
Promedio	22253	6971	22606	38586	6708	
Mediana	21965	6793	21601	40035	6774	
Media Geométrica	22141	6912	21900	38231	6698	

^a Lugares de muestreo (para tener una mejor referencia de la ubicación de los sitios de colecta, ver el mapa de la figura 4.1): 1. CNM, 2. Valle del Conejo, 3. Cerro Coatepec, 5. Xalatlaco, 6. Cerro Cruz Blanca, 8. Cerro Zempoala, 10. Cerro Capulín, 11. Ajusco.

^b Intervalo de confianza ($x \pm t (s/\sqrt{n})$) del 95 %.

Tabla 5.2. (Continuación.)

Lugar de muestro ^a (año de la colecta)	Concentración elemental ^b					
	Mn	Fe	Al	Si	P	
1(1995)	1562 ± 78	44344 ± 460	116312 ± 1454	279092 ± 4960	1575 ± 76	
2(1998)	1681 ± 58	48960 ± 174	117970 ± 3108	270055 ± 4543	2437 ± 137	
2(1999)	1088 ± 41	50674 ± 1843	124771 ± 5485	264991 ± 11331	2075 ± 23	
3(1997)	1353 ± 40	50942 ± 658	119081 ± 1373	271084 ± 4548	2304 ± 76	
3(1999)	1007 ± 33	53180 ± 723	120563 ± 3318	271520 ± 3645	1504 ± 27	
5(1999)	1451 ± 78	52924 ± 1394	101104 ± 4158	271255 ± 3524	2152 ± 43	
6(1999)	1206 ± 22	50452 ± 1018	121816 ± 1004	271972 ± 3015	3039 ± 201	
8(1998)	2951 ± 96	50336 ± 1518	107226 ± 920	254162 ± 6322	3486 ± 336	
10(1999)	1087 ± 22	53693 ± 265	113401 ± 4936	270320 ± 2625	1709 ± 55	
11(1998)	1650 ± 33	55955 ± 1657	115818 ± 649	253181 ± 7713	3600 ± 414	
Promedio	1503	51146	115806	267763	2388	
Mediana	1402	50808	117141	270702	2228	
Media Geométrica	1431	51056	115604	267649	2285	

^a Lugares de muestro (para tener una mejor referencia de la ubicación de los sitios de colecta, ver el mapa de la figura 4.1): 1. CNM, 2. Valle del Conejo, 3. Cerro Coatepec, 5. Xalatlaco, 6. Cerro Cruz Blanca, 8. Cerro Zempoala, 10. Cerro Capulín, 11. Ajusco.

^b Intervalo de confianza ($\bar{x} \pm t(s/\sqrt{n})$) del 95 %.

Tabla 5.3. Concentraciones de elementos menores (mg/kg peso seco) en muestras de suelos colectadas en la región central de México.

Lugar de muestreo ^a (año de la colecta)	Concentración elemental ^b									
	⁴⁰ K ^c	Rb	Cs ^d	¹³⁷ Cs ^c	Sr	Ba	Y	Zr		
1(1995)	198	25 ± 0	0.96 ± 0.38	14	493 ± 6	624 ± 14	20 ± 2	152 ± 5		
2(1998)	152	33 ± 0	1.08 ± 0.42	20	423 ± 25	1207 ± 69	26 ± 2	175 ± 0		
2(1999)	183	24 ± 0	1.49 ± 0.59	20	359 ± 29	678 ± 26	23 ± 5	194 ± 9		
3(1997)	201	21 ± 3	0.97 ± 0.38	19	486 ± 32	756 ± 15	20 ± 2	157 ± 12		
3(1999)	213	19 ± 2	0.60 ± 0.24	10	505 ± 6	544 ± 46	16 ± 2	150 ± 2		
5(1999)	185	26 ± 3	1.24 ± 0.49	19	486 ± 6	830 ± 51	20 ± 2	158 ± 0		
6(1999)	233	27 ± 6	1.06 ± 0.42	12	328 ± 28	382 ± 5	22 ± 2	215 ± 12		
8(1998)	189	40 ± 6	1.09 ± 0.43	14	480 ± 43	1660 ± 746	34 ± 9	164 ± 8		
10(1999)	256	22 ± 0	1.06 ± 0.42	7	451 ± 0	526 ± 51	18 ± 2	170 ± 0		
11(1998)	230	25 ± 6	1.28 ± 0.50	25	436 ± 22	859 ± 98	21 ± 3	170 ± 5		
Promedio	204	26	1.08	16	445	806	22	170		
Mediana	200	25	1.07	17	466	717	20	167		
Media geométrica	202	26	1.06	15	441	741	21	169		

^a Lugares (para tener una mejor referencia sobre la ubicación de los sitios de colecta, ver el mapa de la figura 4.1): 1. CNM; 2. Valle del Conejo;

3. Cerro Coatepec; 5. Xalatlaco; 6. Cerro Cruz Blanca; 8. Cerro Zempoala; 10. Cerro Zempoala; 11. Ajusco.

^b Intervalo de confianza ($\bar{x} \pm t(s/\sqrt{n})$) del 80%.

^c Elemento determinado por espectrometría gama; concentración en Bq/kg peso seco.

^d Elemento determinado por ICP-MS.

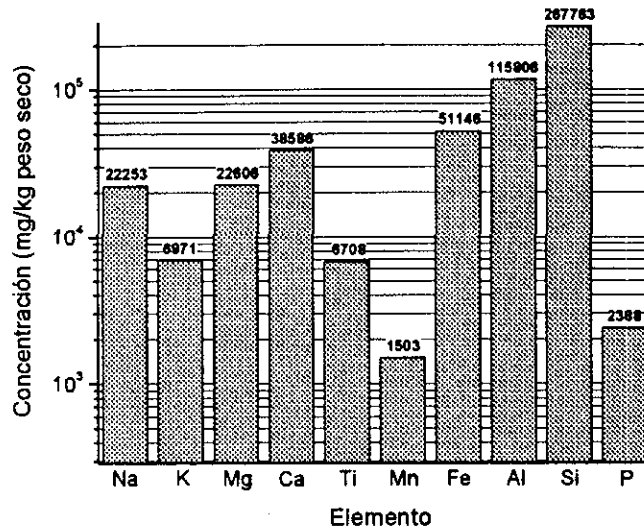
Tabla 5.3. (Continuación.)

Lugar de muestreo ^a (año de la colecta)	Concentración elemental ^b									
	V	Nb	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	As	
1(1995)	95 ± 2	8 ± 0	90 ± 6	15 ± 2	31 ± 2	15 ± 2	158 ± 3	84 ± 43	16 ± 3	
2(1998)	114 ± 6	11 ± 5	111 ± 3	17 ± 2	44 ± 5	22 ± 2	224 ± 11	71 ± 20	24 ± 3	
2(1999)	122 ± 12	11 ± 2	113 ± 5	20 ± 2	47 ± 2	25 ± 2	176 ± 2	46 ± 22	17 ± 3	
3(1997)	109 ± 5	8 ± 2	130 ± 9	20 ± 0	51 ± 3	17 ± 2	141 ± 14	21 ± 15	10 ± 2	
3(1999)	114 ± 18	8 ± 5	152 ± 5	19 ± 2	64 ± 5	15 ± 0	109 ± 11	55 ± 5	7 ± 2	
5(1999)	116 ± 3	10 ± 8	198 ± 18	24 ± 2	108 ± 23	26 ± 2	148 ± 2	98 ± 51	16 ± 8	
6(1999)	117 ± 2	9 ± 0	106 ± 28	17 ± 3	43 ± 8	27 ± 6	99 ± 5	16 ± 25	6 ± 5	
8(1998)	108 ± 6	10 ± 2	149 ± 45	21 ± 2	75 ± 32	30 ± 5	242 ± 42	73 ± 5	30 ± 15	
10(1999)	122 ± 3	11 ± 2	179 ± 20	22 ± 0	73 ± 15	20 ± 2	112 ± 0	33 ± 12	6 ± 0	
11(1998)	123 ± 0	9 ± 0	187 ± 12	25 ± 2	80 ± 12	32 ± 9	210 ± 20	92 ± 42	14 ± 6	
Promedio	114	9	141	20	61	23	162	59	14	
Mediana	115	9	139	20	57	23	153	63	15	
Media geométrica	114	9	137	19	58	22	155	50	12	

^a Lugares (para tener una mejor referencia sobre la ubicación de los sitios de colecta, ver el mapa de la figura 4.1): 1. CNM; 2. Valle del Conejo;

3. Cerro Coatepec; 5. Xalatlaco; 6. Cerro Cruz Blanca; 8. Cerro Zempoala; 10. Cerro Capulín; 11. Ajusco.

^b Intervalo de confianza ($\bar{x} \pm t (s / \sqrt{n})$) del 80%.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 5.1. Concentraciones promedio de elementos mayoritarios en muestras de suelos de la región central de México.

obtenidos previamente por Gaso et al. (1998) en suelos de la misma zona (Mg, 10000 ± 3000 mg/kg; Ca, 22000 ± 5000 mg/kg; Al, 74000 ± 13000 mg/kg; P, 900 ± 300 mg/kg). En ambos casos, las variaciones observadas pueden atribuirse a diferencias entre los métodos de colecta y de preparación de muestras, así como al hecho de que se emplearon técnicas analíticas distintas.

No hay que olvidar que buena parte de los elementos mayoritarios del suelo tienen su origen en los minerales que constituyen a las rocas de la corteza terrestre. De esta manera, las grandes cantidades de Al detectadas, seguramente provienen de aluminosilicatos como la montmorillonita ($\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$), cuya presencia en los suelos de la zona de estudio fue reportada por Gaso et al. (1998). Análogamente, el elevado contenido de Ca que se encontró en prácticamente todas las muestras es congruente con el hecho de que en la región prevalecen las rocas de naturaleza calcárea-alcalina (Verma, 1998). Por su parte, las altas concentraciones de P se deben a la fuerte fijación que este elemento sufre en suelos de tipo Andosol (Aguilera, 1989), la cual a su vez es causada por el considerable nivel de Al intercambiable y por el material coloidal presente en el sustrato (Gaso et al., 2000b).

Además de los elementos mayores, en las muestras colectadas también se cuantificaron varios elementos vestigiales o minoritarios. Los resultados de los análisis se presentan en la tabla 5.3. Se puede observar que los valores de concentración de cada elemento tienden a variar entre los distintos lugares de muestreo. Esta variabilidad provoca que las medianas sean los valores más adecuados para representar la composición de los suelos de la zona de estudio (figura 5.2).

Una posible explicación para el comportamiento de los datos de la tabla 5.3 es que, ante niveles elementales tan pequeños, cualquier flujo de materia que entra al suelo (o que sale de él) es capaz de ocasionar cambios relativamente importantes en las concentraciones.

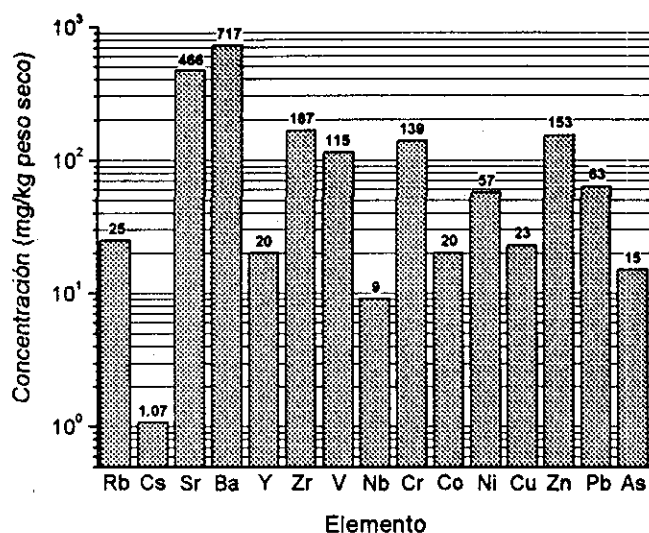


Figura 5.2. Concentraciones medianas de elementos minoritarios en muestras de suelos de la región central de México.

Muchos de los elementos menores, como es el caso de Sr, Ba, V, Cr, Ni y Cu, proceden principalmente de la lava o de la ceniza volcánica de las que deriva el suelo tipo Andosol de la región (Gasó et al., 2000b), aunque, junto con otros elementos más, también pueden ser incorporados por la depositación de partículas atmosféricas.

Al analizar cuidadosamente los datos de la tabla 5.3, se puede ver que en las muestras de Ajusco, Xalatlaco y Cerro Zempoala, se registraron las mayores concentraciones de Ba, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn y Pb. Estos metales son liberados a la atmósfera comúnmente durante la quema de combustibles fósiles (Fifield y Haines, 1996) y es probable que hayan sido transportados por los vientos predominantes en el Distrito Federal hacia los sitios de muestreo antes mencionados. Con relación a lo anterior, se han encontrado altos niveles de V, Cu, Zn y Pb en aerosoles colectados en la Ciudad de México (Aldape et al., 1996). Estos elementos fueron hallados en la fracción de partículas menores a 2.5 μm , que proceden principalmente de fuentes antropogénicas (Yin et al., 1996). Todo esto refuerza la suposición de que algunos de los puntos de muestreo fueron afectados por la contaminación atmosférica del Distrito Federal.

Existen investigaciones previas sobre el contenido de elementos químicos en los suelos de la región. Por ejemplo, Gasó et al. (2000b) reportaron las concentraciones de varios elementos estables en muestras de suelos provenientes del ININ y de otros lugares aledaños, las cuales fueron obtenidas por ICP-MS. Las medianas de esos datos son las siguientes (en mg/kg peso seco): Rb, 13.5; Cs, 1.08; Sr, 199; Ba, 658.5; V, 185; Cr, 157.5; Co, 15; Ni, 58; Cu, 22.5; Zn, 108.5; Pb, 55; As, 11. Como se puede notar, estos resultados son del mismo orden de magnitud que las concentraciones medianas de la tabla 5.3.

Una situación similar se tiene al comparar los niveles promedio de radioisótopos en el presente trabajo, con aquellos determinados por Gasó et al. (1998) en muestras colectadas

en el ININ, Cerro Coatepec, Xalatlaco y Santiago Tianguistengo (192 y 16 Bq/kg peso seco, para ^{40}K y ^{137}Cs , respectivamente).

Hubo dos muestras de suelo cuyos resultados se manejaron aparte del resto. Para una de ellas, colectada en 1985 en el ININ, se obtuvieron las siguientes concentraciones (en mg/kg peso seco): Na, 28517 ± 2246 ; K, 6807 ± 315 ; Rb, 19 ± 2 ; Mg, 20807 ± 1343 ; Ca, 40952 ± 1712 ; Sr, 555 ± 42 ; Ba, 539 ± 12 ; Y, 13 ± 2 ; Ti, 6600 ± 625 ; Zr, 138 ± 11 ; V, 99 ± 20 ; Nb, 8 ± 3 ; Cr, 122 ± 5 ; Mn, 821 ± 58 ; Fe, 52947 ± 4016 ; Co, 17 ± 2 ; Ni, 41 ± 9 ; Cu, 180 ± 18 ; Zn, 300 ± 65 ; Al, 123262 ± 5654 ; Si, 277519 ± 3252 ; Pb, 108 ± 22 ; P, 1139 ± 166 ; As, 32 ± 9 . Los elevados contenidos de Cu, Zn, Pb y As, podrían deberse a que esta muestra se tomó de una zanja donde se vertieron aguas residuales provenientes de algunos laboratorios de radioquímica de las instalaciones nucleares. La otra muestra fue colectada en el Estado de Hidalgo, en un bosque de pinos cercano a la población conocida como Nopalillo, aproximadamente a 50 km al noreste de la Ciudad de México y en ella se encontraron las concentraciones siguientes (en mg/kg peso seco): Na, 21276 ± 854 ; K, 19509 ± 1191 ; Rb, 64 ± 2 ; Cs, 1.80 ± 0.07 ; Mg, 8323 ± 150 ; Ca, 13365 ± 640 ; Sr, 183 ± 5 ; Ba, 313 ± 15 ; Y, 35 ± 0 ; Ti, 4790 ± 181 ; Zr, 390 ± 11 ; V, 67 ± 2 ; Nb, 30 ± 2 ; Cr, 55 ± 11 ; Mn, 1038 ± 87 ; Fe, 32873 ± 1018 ; Co, 6 ± 3 ; Ni, 16 ± 2 ; Cu, 9 ± 0 ; Zn, 112 ± 8 ; Al, 94948 ± 2236 ; Si, 342726 ± 5928 ; Pb, 4 ± 2 ; P, 563 ± 85 ; As, 10 ± 0 . En este suelo se esperaba hallar un contenido elemental distinto de los promedios de las tablas 5.2 y 5.3, debido a que pertenece a otra región y a que fue colectado siguiendo un método distinto (la muestra fue obtenida por personas de la comunidad de Nopalillo, quienes cuentan con la autorización de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) para ingresar al bosque y tomar hongos que comercializan posteriormente). Por otro lado, las cantidades de los elementos determinados en este sitio, en general concuerdan bien con las correspondientes concentraciones promedio de los suelos a nivel mundial reportadas por Markert (1996). Además, los niveles que se obtuvieron dejan ver que este lugar no ha sido afectado prácticamente por ninguna fuente de contaminación.

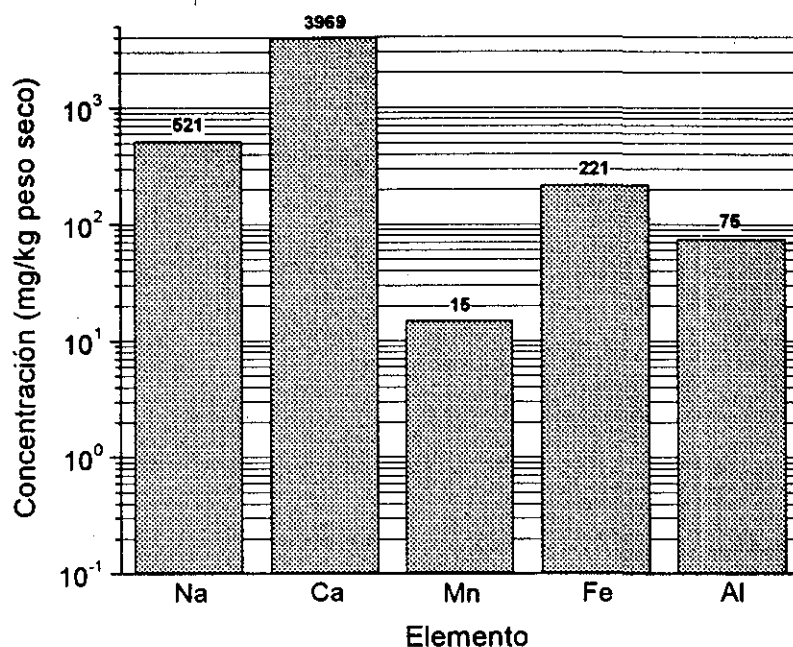
5.3 Contenido elemental en hongos

En la tabla 5.4 se pueden ver las concentraciones de algunos elementos mayores en una muestra del hongo *Clavariadelphus truncatus* (colectada en 1995 en Cerro Coatepec).

Tabla 5.4. Concentraciones de algunos elementos mayoritarios en una muestra del hongo silvestre comestible *Clavariadelphus truncatus*, obtenida en Cerro Coatepec en 1995.

Elemento	Concentración ^a (mg/kg peso seco)
Na	521 ± 267
Ca	3969 ± 2562
Mn	15 ± 6
Fe	221 ± 80
Al	75 ± 28

^a Intervalo de confianza ($\bar{x} \pm t(s/\sqrt{n})$) del 95 % para Na, Mn y Fe y del 80 % para Ca y Al.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 5.3. Concentraciones de algunos elementos mayores en la muestra de *Clavariadelphus truncatus* procedente de Cerro Coatepec.

Los datos de la tabla 5.4 se encuentran graficados en la figura 5.3 y permiten advertir que el hongo analizado posee un alto contenido de Ca, seguido por los de Na, Fe, Al y Mn.

En la revisión hecha por Kalač y Svoboda (2000), se indica que los intervalos de concentración más comunes para Mn y Fe en hongos son 5-60 y 30-150 mg/kg peso seco, respectivamente. Al observar los valores de la tabla 5.4, es fácil darse cuenta que la concentración de Mn en *Clavariadelphus truncatus* se mantuvo dentro del intervalo acostumbrado para ese metal, pero por el contrario, la muestra presentó un contenido inusualmente alto de Fe.

Varios de los elementos mayores que se determinaron en *Clavariadelphus truncatus*, pueden alojarse en los espacios intersticiales de las células fúngicas, formando parte de compuestos de coordinación con ligantes de alto peso molecular (Gasó et al., 2000b).

Las funciones desempeñadas por los elementos mayoritarios dentro de los seres vivos (incluyendo por supuesto a los hongos), son muy variadas. Por ejemplo el Na es utilizado principalmente como transportador de carga, aunque también es necesario para mantener el control osmótico dentro de las células y para conservar el equilibrio electrolítico; por su parte, el Ca es empleado tanto para la estabilización de estructuras orgánicas, como para la transmisión de información; finalmente, Fe, Mn, e incluso el mismo Ca, son imprescindibles en ciertas enzimas (da Silva y Williams, 1991).

La función que cada elemento tiene dentro de un organismo, viene dada en buena medida por su tendencia a formar compuestos de coordinación con las sustancias presentes en el medio celular y extracelular. Dicha tendencia es pequeña para los metales alcalinos,

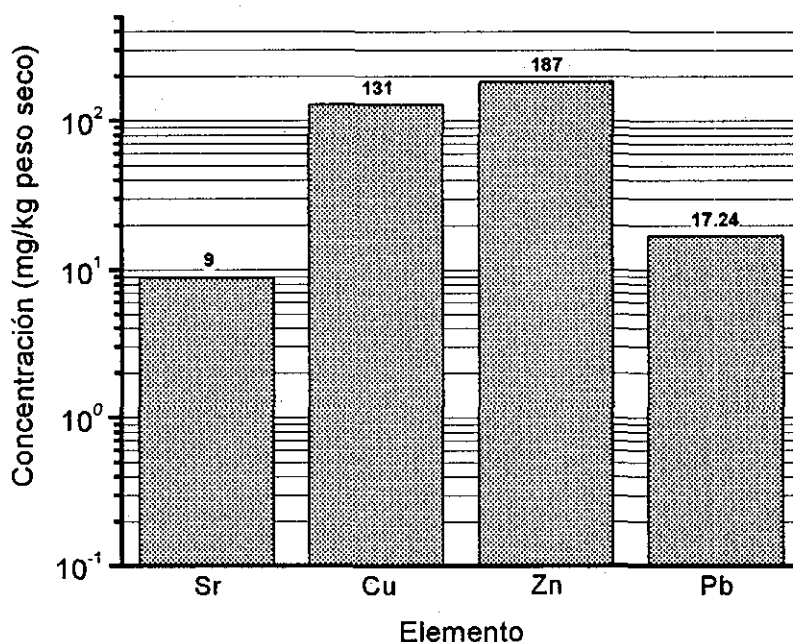
Tabla 5.5. Concentraciones de algunos elementos menores determinados en la muestra de *Clavariadelphus truncatus* que fue colectada en 1995 en Cerro Coatepec.

Elemento	Concentración* (mg/kg peso seco)
Sr	9
Cu	131 ± 83
Zn	187 ± 27
Pb	17.24 ± 6.31

* Intervalo de confianza ($\bar{x} \pm t(s/\sqrt{n})$) del 95 % para Zn y Pb y del 80 % para Cu.

aumenta ligeramente en los alcalinotérreos y es grande para los metales de transición. Debido a esto último, varios elementos del bloque *d* son capaces de ser incorporados (como centros activos o cofactores) en muchos sistemas enzimáticos y proteínas, no obstante que generalmente se hallan en niveles muy bajos.

Las concentraciones de algunos elementos transicionales (Cu y Zn) y otros elementos minoritarios (Sr y Pb) en la muestra de *Clavariadelphus truncatus* antes mencionada, se encuentran en la tabla 5.5; a su vez, los valores de concentración se pueden ver gráficamente en la figura 5.4.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 5.4. Concentraciones de algunos elementos menores en la muestra de *Clavariadelphus truncatus* de Cerro Coatepec.

En general, la muestra de *Clavariadelphus truncatus* se caracterizó por sus altos contenidos de Zn y Cu. Contrariamente, en este espécimen se registró una cantidad relativamente pequeña de Pb y una concentración mínima de Sr.

Clavariadelphus truncatus al parecer es una especie que tiende a concentrar Cu y Zn, ya que los intervalos reportados para los niveles de ambos metales en hongos son, respectivamente, de 10 a 70 y de 30 a 150 mg/kg peso seco (Kalač y Svoboda, 2000).

En cuanto al Pb, llama la atención que el contenido en la muestra fue 5 veces superior al determinado en la misma especie por Gaso et al. (2000b), en un estudio llevado a cabo en la misma zona. Es importante mencionar que no existen reportes donde se indique de manera explícita que los hongos tengan la capacidad para acumular Pb.

Con respecto al Sr, la concentración encontrada (9 mg/kg peso seco) fue muy semejante a la de una muestra del mismo hongo (13.32 mg/kg peso seco) analizada por Gaso et al. (2000b). De manera análoga al caso del Pb, para el Sr no hay cita alguna en la cual se haya informado sobre una especie que pueda concentrarlo.

En la tabla 5.6 se presentan las concentraciones de Cs, ^{137}Cs y ^{40}K en un total de 15 muestras de hongos. Los radioisótopos se cuantificaron por espectrometría gama y el análisis de Cs se llevó a cabo por ICP-MS.

La muestra de *Clavariadelphus truncatus* que se colectó en Cerro Coatepec fue la que presentó el nivel de Cs más alto (23.40 mg/kg peso seco). *Clavariadelphus truncatus* puede ser considerado un acumulador de este metal, ya que Gaso et al. (2000b) también determinaron en él una concentración muy por encima de la que habitualmente se encuentra en otras especies.

Kalač y Svoboda (2000) señalan que el Cs en hongos ordinariamente oscila entre 3 y 12 mg/kg peso seco, aunque es importante resaltar que, en esta ocasión, los valores medidos cayeron dentro de un intervalo mucho más amplio.

En lo que concierne al ^{137}Cs , *Clavariadelphus truncatus* registró las concentraciones de actividad más altas, con valores de 1357 y 977 Bq/kg peso seco, en muestras colectadas en Cerro Coatepec en 1995 y en el ININ en 1993, respectivamente. Estos resultados tal vez están relacionados con el elevado contenido de manitol que posee esta especie (Gaso, 1998), ya que cabe la posibilidad de que dicho compuesto coordine al radionúclido.

Además de los especímenes de *Clavariadelphus truncatus*, otras muestras en las que también se midieron concentraciones de ^{137}Cs relativamente altas, fueron las correspondientes a las especies *Gomphus foccosus* y *Cortinarius Caerulescens*. Aquí es importante mencionar que estos hongos pueden establecer relaciones simbióticas con las raíces de distintos árboles. Por ejemplo, *Clavariadelphus truncatus* suele formar micorrizas con abetos y encinos (Gaso, 1998), *Gomphus foccosus* con abetos y *Cortinarius Caerulescens* con robles (Gaso, 1998, Gaso et al., 1998). Esta característica ecológica, además de otras genéticas, al parecer influye sobre la capacidad de ciertas especies para incorporar y bioacumular elementos traza como ^{137}Cs . Con relación a esto, Yoshida y Muramatsu (1994a) determinaron que la concentración promedio y la mediana de ^{137}Cs en 59 especies de hongos micorrícicos, colectados en Japón durante el período de 1989 a 1991, fueron 810 y 202 Bq/kg peso seco, respectivamente, mientras que para 62 especies saprófitas, el nivel medio fue tal sólo de 90 y la mediana de 29 Bq/kg peso seco. Resultados similares fueron obtenidos recientemente por Gaso et al. (2002); estos autores encontraron en 15 especies micorrícicas un contenido promedio de ^{137}Cs igual a 143 Bq/kg y en 15

Tabla 5.6. Concentraciones de Cs, ^{137}Cs y ^{40}K en muestras de hongos comestibles colectadas en la región central de México.

Especie [Lugar de muestreo ^a (año de colecta)]	Elemento		
	Cs ^{b,c}	^{137}Cs ^d	^{40}K ^d
<i>Agaricus campestris</i> [1(1993)]	0.09 ± 0.003	2	1362
<i>Agaricus silvicola</i> [5(1999)]	—	7	1731
<i>Amanita caesarea</i> [12(1999)]	2.20 ± 0.07	47	1807
<i>Boletus edulis</i> [1(1995)]	—	27	439
<i>Boletus edulis</i> [6(1999)]	1.60 ± 0.05	31	987
<i>Boletus erythropus</i> [2(1998)]	—	18	778
<i>Cantharellus cibarius</i> [9(1999)]	1.40 ± 0.04	61	1713
<i>Clavariadelphus truncatus</i> [1(1993)]	—	977	1341
<i>Clavariadelphus truncatus</i> [3(1995)]	23.40 ± 0.73	1357	1497
<i>Clavariadelphus truncatus</i> [1(1996)]	—	593	1173
<i>Clavariadelphus truncatus</i> [1(1997)]	—	416	1140
<i>Cortinarius caerulescens</i> [1(1998)]	11.80 ± 0.37	449	1334
<i>Gomphus floccosus</i> [1(1997)]	12.20 ± 0.38	305	628
<i>Gomphus floccosus</i> [3(1998)]	9.10 ± 0.28	547	1032
<i>Morchella esculenta</i> [9(1999)]	1.11 ± 0.03	7	1331
Promedio	6.99	323	1220
Mediana	2.20	61	1331
Media geométrica	2.91	86	1145

^a Lugares (para tener una mejor referencia sobre la ubicación de los sitios de colecta, ver el mapa de la figura 4.1): 1. CNM, 2. Valle del Conejo, 3. Cerro Coatepec, 5. Xalatlaco, 6. Cerro Cruz Blanca, 9. San Juan de las Huertas, 12. Río Frío.

^b Elemento determinado por ICP-MS; concentración en mg/kg peso seco.

^c Intervalo de confianza ($\bar{x} \pm t(s/\sqrt{n})$) del 95%.

^d Elemento determinado por espectrometría gama; concentración en Bq/kg peso seco.

especies saprófitas un valor medio únicamente de 26 Bq/kg. Por otro lado, no hay que olvidar que probablemente uno de los factores que controla la concentración de ^{137}Cs y que por lo tanto origina la variabilidad de las cantidades de este isótopo radiactivo entre las especies de hongos, es el hábitat del micelio (Yoshida et al., 1994; Yoshida y Muramatsu, 1994a,b).

En México no existe una fuente importante de radioisótopos artificiales. La principal entrada de éstos se ha dado con la depositación de partículas atmosféricas, generadas durante la realización de ensayos con armas nucleares (Gasó, 1998). En cierto modo, esto se refleja en el bajo valor de la media, la mediana y la media geométrica de las concentraciones de ^{137}Cs , para las muestras que aparecen en la tabla 5.6. Resultados similares se pueden

encontrar en las pocas investigaciones que sobre los niveles de ^{137}Cs en hongos se han llevado a cabo en México (Gasó, 1998; Gasó et al., 1998, 2000b).

A diferencia del ^{137}Cs , cuyo origen es antropogénico, el ^{40}K es un radioisótopo natural. Las cantidades de ^{40}K determinadas en este estudio (tabla 5.6), fueron muy semejantes a las reportadas para hongos colectados en México (Gasó, 1998; Gasó et al., 1998, 2000b). De hecho, los valores encontrados parecen ser característicos para los hongos, ya que de 284 muestras analizadas por Yoshida y Muramatsu (1994a), comprendiendo 124 especies, se obtuvo una concentración promedio y mediana para ^{40}K de 1120 y 1140 Bq/Kg peso seco, respectivamente. En adición a esto, los hongos probablemente incorporan ^{40}K independientemente del contenido de éste en el sustrato, ya que Giovanni et al. (1990) indicaron una concentración promedio de ^{40}K en macromicetos de 1030 ± 149 Bq/kg peso seco, a pesar de que las concentraciones del radioisótopo en los suelos donde crecieron estos hongos variaron entre 105 y 905 Bq/kg peso seco.

La observación cuidadosa de las concentraciones de la tabla 5.6, permite distinguir que los contenidos elementales de ^{137}Cs (y Cs) en los hongos, fluctuaron sobre varios órdenes de magnitud. En contraste, los valores de ^{40}K permanecieron comparativa y relativamente constantes. Lo anterior sugiere que el mecanismo de incorporación de ^{137}Cs y aquel que los hongos utilizan para absorber ^{40}K , son completamente distintos entre sí.

Después de realizar el análisis estadístico a los datos de la tabla 5.6, se pudo notar que no hubo correlación entre las cantidades de ^{137}Cs y de ^{40}K , lo que representa un apoyo para la hipótesis establecida arriba.

Particularmente interesante fue la buena correlación que hubo entre Cs y ^{137}Cs ($r_{\text{Cs-}^{137}\text{Cs}} = 0.953$). Tsukada et al. (1998), mencionan que muy probablemente el ^{137}Cs sigue el mismo ciclo biogeoquímico del Cs y es tal vez por esta razón que se obtuvo un valor alto del coeficiente de correlación de estos dos isótopos. Esto tiene una relevancia especial, ya que abre la posibilidad de que en una especie de hongo determinada, se pueda predecir la concentración de un elemento radioactivo a partir del contenido de uno estable y viceversa.

En este punto es adecuado dar a conocer los niveles de Cs y/o ^{137}Cs y ^{40}K en tres muestras más. Dos de ellas fueron preparadas mezclando cantidades relativamente iguales de distintas especies, las cuales fueron colectadas en 1985 (muestra compuesta A) y 1986 (muestra compuesta B), dentro de la misma zona de estudio. La composición de cada una (expresando las concentraciones en Bq/kg peso seco) se indica enseguida.

Muestra compuesta A: ^{137}Cs , 46; ^{40}K , 715.

Muestra compuesta B: ^{137}Cs , 156; ^{40}K , 623.

Como se puede notar, estas concentraciones de actividad no son muy diferentes de las que se presentan en la tabla 5.6. No obstante, sobresale el hecho de que en la muestra compuesta B se haya determinado un contenido de ^{137}Cs casi 3 veces mayor que en la muestra compuesta A. Este resultado puede atribuirse a la llegada a México, en mayo de 1986, de la nube radioactiva que se generó en el accidente de Chernobyl. Ese mismo mes dio inicio la estación de lluvias en el altiplano mexicano, promoviéndose de esta manera la depositación húmeda de ^{137}Cs en dicha región (Salazar et al., 1994; Gasó, 1998).

La tercera muestra, correspondiente a un hongo de la especie *Tricholoma magnivelare*, fue colectada en 2000, en Nopalillo, Estado de Hidalgo. Sus concentraciones

Tabla 5.7. Comparación entre los niveles tóxicos de algunos elementos metálicos en vegetales, con los valores de concentración encontrados en el hongo comestible *Clavariadelphus truncatus* (colectado en Cerro Coatepec en 1995).

Elemento	Concentración en la muestra ^a		Nivel considerado tóxico ^b (mg/kg peso húmedo)
	mg/kg peso seco	mg/kg peso húmedo	
¹³⁷ Cs	1357 ^c	90 ^d	1000 ^e
Ca	3969	262	30000
Mn	15	1	100
Fe	221	15	500
Cu	131	9	250
Zn	187	12	500
Al	75	5	1000
Pb	17.24	1.14	3

^a Para la evaluación de las concentraciones con base en peso húmedo, se calculó primero el factor de humedad de la muestra, F_h , definido por la relación (peso de la muestra seca/peso de la muestra húmeda); en este caso, F_h resultó ser igual a 0.066.

^b Tomado de Awadallah et al. (1999).

^c Bq/kg peso seco

^d Bq/kg peso húmedo

^e Nivel máximo permitido en alimentos, expresado en Bq/kg peso húmedo (CAC, 1989).

elementales (referidas a peso seco) fueron las siguientes: Cs, 6.60 ± 0.21 mg/kg; ¹³⁷Cs, 31 Bq/kg; ⁴⁰K, 847 Bq/kg. Aquí vale la pena destacar la importante concentración de Cs en este espécimen, la cual fue superior a las cantidades que de este metal suelen encontrarse en estos organismos.

En la tabla 5.7 se comparan las concentraciones de algunos elementos cuantificados en *Clavariadelphus truncatus* (tablas 5.4 y 5.5) con los valores reportados como tóxicos en productos vegetales (Awadallah et al., 1999), esto con el objeto de evaluar si un consumidor hubiera puesto en riesgo su salud debido a la ingestión de este hongo. Como es posible observar en la tabla 5.7, ninguno de los metales considerados superó los niveles máximos tolerables. Sin embargo, el consumo reiterado de una muestra como la de *Clavariadelphus truncatus*, podría provocar, inclusive a corto plazo, una intoxicación crónica. Lo anterior se debe al elevado contenido de Pb en la muestra referida. Si se toma en cuenta la concentración de Pb en *Clavariadelphus truncatus*, con relación a peso seco, se puede advertir que se rebasó el límite permitido (10 mg/kg peso seco) impuesto en la República Checa (Kalač y Svoboda, 2000; Svoboda et al., 2000), por lo que este hongo no hubiera sido considerado apto para el consumo humano en ese país.

Como se ha visto a lo largo de esta sección, los hongos son capaces de incorporar varios elementos químicos. Para los hongos (y para otros seres vivos), estos elementos pueden tener un carácter esencial, no esencial o tóxico. Sin embargo, a partir de la inspección de la tabla periódica no es posible establecer claramente la esencialidad o la

toxicidad de un elemento determinado. Por este motivo, Markert (1994) propuso el desarrollo de un Sistema Biológico de los Elementos (SBE), el cual se basó en aspectos tales como correlaciones interelementales, funciones fisiológicas de los elementos y formas químicas en las que éstos son incorporados. El SBE se estructuró en principio sólo para ciertas plantas terrestres; no obstante, con el aporte de investigaciones adicionales en los hongos sobre composición, bioquímica y fisiología, es posible pensar que en el futuro se pueda establecer para estos organismos un SBE similar al descrito anteriormente.

5.4 Transferencia suelo-hongo de elementos químicos y bioacumulación

A partir de los datos de las tablas 5.3 y 5.6, se calcularon los diferentes valores para la relación de concentraciones (RC) de Cs, ^{137}Cs y ^{40}K . Debido a que en algunos de los sitios de colecta no se obtuvieron muestras de suelo, cada RC se evaluó mediante la expresión

Tabla 5.8. Valores de RC^a de Cs, ^{137}Cs y ^{40}K para muestras de hongos comestibles de la región central de México.

Especie [lugar de muestreo ^b (año de colecta)]	Elemento		
	Cs	^{137}Cs	^{40}K
<i>Agaricus campestris</i> [1(1993)]	0.08	0.1	6.83
<i>Agaricus silvicola</i> [5(1999)]	—	0.4	8.68
<i>Amanita caesarea</i> [12(1999)]	2.06	2.8	9.06
<i>Boletus edulis</i> [1(1995)]	—	1.6	2.20
<i>Boletus edulis</i> [6(1999)]	1.50	1.9	4.95
<i>Boletus erythropus</i> [2(1998)]	—	1.1	3.90
<i>Cantharellus cibarius</i> [9(1999)]	1.31	3.7	8.59
<i>Clavariadelphus truncatus</i> [1(1993)]	—	59	6.72
<i>Clavariadelphus truncatus</i> [3(1995)]	21.9	82	7.50
<i>Clavariadelphus truncatus</i> [1(1996)]	—	36	5.88
<i>Clavariadelphus truncatus</i> [1(1997)]	—	25	5.71
<i>Cortinarius caerulescens</i> [1(1998)]	11.0	27	6.69
<i>Gomphus floccosus</i> [1(1997)]	11.4	18	3.15
<i>Gomphus floccosus</i> [3(1998)]	8.50	33	5.17
<i>Morchella esculenta</i> [9(1999)]	1.04	0.4	6.67
Promedio	6.53	19.6	6.11
Mediana	2.06	3.7	6.67
Media geométrica	2.72	5.2	5.74

^a RC = (concentración del elemento en el hongo, peso seco)/(mediana de la concentración del elemento en los suelos de la zona de estudio, peso seco).

^b Lugares (ver el mapa de la figura 4.1): 1. CNM, 2. Valle del Conejo, 3. Cerro Coatepec, 5. Xalatlaco, 6. Cerro Cruz Blanca, 9. San Juan de las Huertas, 12. Río Frío.

(concentración del elemento en el hongo)/(mediana de la concentración del elemento en las muestras de suelo de la zona de estudio). Los resultados se pueden ver en la tabla 5.8.

No obstante que para cada elemento la RC varió dependiendo de la especie (lo que es más notorio en el caso de los isótopos de Cs), las correspondientes medidas de tendencia central denotan que los hongos estudiados tienden a bioacumular Cs, ^{137}Cs y ^{40}K .

De manera particular, *Agaricus campestris* fue la especie que concentró en menor grado tanto al Cs (RC = 0.08), como al ^{137}Cs (RC = 0.1). Gaso (1998) y Gaso et al. (1998), determinaron en *Agaricus campestris* un factor de transferencia para ^{137}Cs igual a 0.13. Posteriormente, Gaso et al. (2000b) reportaron en esa misma especie un factor de transferencia para Cs igual a 0.10. Con base en estos antecedentes, los resultados del presente estudio corroboran la baja afinidad que este hongo tiene por ambos isótopos.

En contraste con lo anterior, la mayor RC para Cs (21.9) y para ^{137}Cs (82) se calculó a partir de las respectivas concentraciones de estos elementos en la muestra de *Clavariadelphus truncatus*, proveniente de Cerro Coatepec. Otras especies que mostraron ser muy buenas bioacumuladoras de ^{137}Cs fueron *Cortinarius caerulescens* (RC = 27) y *Gomphus foccusus* (a la muestra colectada en el ININ correspondió una RC = 18, mientras que la que fue colectada en Santiago Tianguistengo tuvo una RC = 33). En los trabajos de Gaso (1998) y Gaso et al. (1998), se encontraron resultados similares en referencia a estas mismas especies.

Los datos de la tabla 5.8 dejan ver que los hongos saprófitos *Agaricus campestris*, *Agaricus silvicola* y *Morchella esculenta* no acumulan ^{137}Cs y, a excepción de éste último hongo, tampoco acumulan Cs. Por el contrario, el resto de las especies estudiadas, todas ellas micorrícicas, son capaces de concentrar Cs y ^{137}Cs en cantidades variables.

La habilidad de los hongos micorrícicos para bioacumular ^{137}Cs , podría estar relacionada con el hecho de que sus micelios se desarrollan, dependiendo de la especie y de las características del suelo, en las capas que van desde los 0 y hasta los 50 ó 60 cm de profundidad, donde suelen hallarse los niveles más altos del radioisótopo (Shcheglov et al., 2001). Además, cabe comentar que las especies micorrícicas parecen bioacumular ^{137}Cs de una manera más eficiente que las plantas a las cuales están asociadas (Yoshida y Muramatsu, 1998).

Por otro lado, la bioacumulación de radionúclidos en los hongos podría ser consecuencia de que, a nivel de la pared de las células fúngicas, la bioabsorción de elementos radioactivos se da por medio de compuestos que pueden enlazarlos fuertemente, tales como la quitina (un polímero de la *N*-acetilglucosamina) y algunos de sus derivados como el quitosán (Tamponnet, 2001).

En cuanto a la bioacumulación de Cs por parte de los hongos micorrícicos, ésta puede tener una explicación semejante a la del caso del ^{137}Cs . Aquí es importante indicar que, en una misma especie, el valor de la RC para Cs generalmente fue menor que el valor de la RC para ^{137}Cs , lo cual significa que el isótopo estable está menos biodisponible que el isótopo radioactivo. Esto puede deberse a que el Cs se encuentra preferentemente unido a aluminosilicatos (Gaso et al., 2000b), lo que evidentemente dificulta su incorporación por parte de los hongos (Yoshida y Muramatsu, 1998).

En el caso de las especies saprófitas, sus micelios suelen estar sobre sustratos tales como materia orgánica, madera, etcétera, donde las concentraciones de Cs y ^{137}Cs son

mucho menores a las que hay en el suelo. Por tal motivo, es muy poco probable que un hongo saprófito destaque por su capacidad para acumular cualquiera de esos dos isótopos.

En vista de que la mayoría de las muestras que aparecen en la tabla 5.8 pertenecen a especies micorrícicas, es lógico que las medidas de tendencia central correspondientes a las relaciones de Cs y ^{137}Cs tengan valores relativamente altos. Aquí es conveniente abrir un paréntesis y mencionar que los datos de la RC para ^{137}Cs comúnmente siguen una distribución log-normal (Gillett y Crout, 2000), por lo que la media geométrica es la medida que representa de manera más adecuada al conjunto de dichos datos (Sheppard y Evenden, 1997). De regreso a la tabla 5.8, se puede observar una RC mediana para Cs de 2.72 y una media geométrica de la RC para ^{137}Cs de 5.2. Estos valores resultaron ser más grandes que los reportados previamente. Por ejemplo, Gaso et al. (2000b) determinaron un factor de transferencia mediano para Cs igual a 1.24. Estos autores tomaron en cuenta para el cálculo, los factores de transferencia en 15 especies de hongos que fueron colectadas en la región central México. Por otro lado, en una investigación llevada a cabo en esta misma zona sobre 21 especies de hongos (Gaso, 1998 y Gaso et al., 1998), se obtuvo una media geométrica del factor de transferencia para ^{137}Cs igual a 2.2.

El otro radioisótopo considerado en este trabajo, el ^{40}K , fue acumulado por todas las especies. La muestra de *Amanita caesarea* tuvo la RC más alta (9.06) y la de *Boletus edulis*, colectada en el ININ, la más baja (2.20).

Como sucedió en casi todos los muestreos, al momento de tomar los especímenes de *Clavariadelphus truncatus*, no se obtuvieron muestras del suelo en los sitios de colecta. Por tal razón, no fue posible establecer con claridad si existe o no una correspondencia entre las concentraciones en el suelo y en el hongo, es decir, no se cuenta con uno de los requerimientos básicos para probar su capacidad bioindicadora (ver sección 2.3.2). Sin embargo, al observar los datos de la tabla 5.3, se pudo notar que el nivel promedio de ^{40}K en el suelo de Cerro Coatepec, fue más alto que el contenido de este elemento en el suelo del ININ. A su vez, la concentración de ese mismo elemento en la muestra de *Clavariadelphus truncatus* proveniente de Cerro Coatepec, fue mayor que la concentración encontrada en la muestra de *Clavariadelphus truncatus* tomada en el ININ (tabla 5.6). Para el ^{137}Cs se presentó una situación semejante a la del ^{40}K ; por un lado, la concentración de actividad de este radioisótopo en el suelo del ININ en 1995, fue de 14 Bq/kg peso seco (tabla 5.3); por el otro, la concentración de actividad de ^{137}Cs en el suelo de Cerro Coatepec, en ese año, se puede estimar en alrededor de 20 Bq/kg peso seco, ya que en 1997 era de 19 Bq/kg peso seco (tabla 5.3). Quizá por todo esto, la muestra de *Clavariadelphus truncatus* que fue colectada en Cerro Coatepec en 1995, registró un nivel de ^{137}Cs más grande que cualquiera de los que se encontraron en las muestras de *Clavariadelphus truncatus* procedentes del ININ (ver tabla 5.6). Esto último corrobora una afirmación hecha por varios autores, en el sentido de que, como una primera aproximación, se puede asumir que hay una correlación entre las reservas (el espesor) de la capa orgánica del suelo y la bioacumulación de ^{137}Cs por los hongos (Shcheglov et al., 2001).

De todo lo anterior se desprende que muy probablemente *Clavariadelphus truncatus* podría ser utilizado como bioindicador para ^{40}K y ^{137}Cs .

Por otra parte, las dos muestras de *Boletus edulis* fueron analizadas como se hizo para el caso de *Clavariadelphus truncatus*. Es importante recordar que una de las muestras se obtuvo en el ININ en 1995, mientras que la otra fue colectada en Cerro Cruz Blanca en

Tabla 5.9. Valores de RC^a de varios elementos metálicos para *Clavariadelphus truncatus*.

	Elemento								
	Na	Ca	Sr	Mn	Fe	Cu	Zn	Al	Pb
RC	0.024	0.099	0.02	0.011	0.004	5.7	1.22	0.001	0.28

^a RC = (concentración del elemento en el hongo, peso seco)/(mediana de la concentración del elemento en los suelos de la zona de estudio, peso seco).

1999; además, en cada uno de estos sitios también se tomó una muestra de suelo. Al observar los resultados de las tablas 5.3 y 5.6, es posible advertir que las cantidades de ⁴⁰K en el suelo de Cerro Cruz Blanca y en la muestra de *Boletus edulis* que provino de esa zona, fueron superiores, respectivamente, a las concentraciones de ⁴⁰K que se hallaron en el suelo del ININ y en la muestra de *Boletus edulis* allí colectada; por lo tanto, esta especie es candidata para ser empleada como bioindicadora para dicho radioisótopo.

Debido a que para la mayoría de las demás especies sólo se analizó una muestra y a que, como ya se dijo antes, no en todos los sitios de colecta se obtuvo una muestra de suelo, para ningún otro hongo se pudo hacer el intento por establecer una relación entre alguna de sus concentraciones elementales y la respectiva concentración en el sustrato.

Con los datos de las tablas 5.2 a 5.5, se calcularon los valores de RC para los elementos que se determinaron en *Clavariadelphus truncatus* (ver tabla 5.9). Los resultados permiten ver que este organismo es capaz de bioacumular Cu y Zn, lo cual podría deberse a que ambos elementos son esenciales para los hongos (ver figura 2.3). Las RC reportadas previamente por Gaso et al. (2000b) para Cu y para Zn, son 2 veces mayores que las presentadas en la tabla 5.9, aunque las diferencias pueden atribuirse a que los datos que dichos autores utilizaron en los cálculos, se obtuvieron a partir de técnicas analíticas distintas a las que se emplearon en esta ocasión.

A lo largo de esta sección se ha visto que algunas especies bioacumularon preferentemente ciertos elementos. Como ejemplos de esto, incluyendo algunos que no se han citado, están la gran afinidad de *Clavariadelphus truncatus* por Cs y la de *Cortinarius caerulescens* y *Gomphus floccosus* por Cs y ¹³⁷Cs. Tales ejemplos resultan muy interesantes, ya que si en cualquiera de estos hongos se llega a demostrar posteriormente la existencia de una relación entre concentraciones, como la que se acaba de mencionar arriba, la especie involucrada podría utilizarse como bioindicadora para el elemento correspondiente, ya que por lo demás, dichos organismos poseen varias de las características que son necesarias para ser usados como tales (ver sección 2.3.2).

Ahora bien, como se indicó en la sección 2.3.3, los valores de la RC para cada elemento, permiten tener una idea de la movilidad y biodisponibilidad de los mismos.

De los datos de la tabla 5.8, se pudo deducir que Cs, ¹³⁷Cs y ⁴⁰K tienen una movilidad hasta cierto punto grande. La misma característica se puede atribuir a Cu y Zn si se consideran los valores de la tabla 5.9. La circulación de algunos de estos elementos desde el suelo hasta los hongos macroscópicos, pudo haber sido favorecida por mecanismos de naturaleza fúngica, similares a los que utilizan los hongos microscópicos para solubilizar elementos metálicos, como son la liberación de iones H⁺ y/o la de ligantes capaces de formar compuestos de coordinación. En el artículo de Gadd et al. (1998), se encuentran algunas

referencias donde se mencionan estos mecanismos en hongos microscópicos. Otro factor que pudo haber influido en la mayor movilidad de esos elementos, es la concentración de fosfatos en el sustrato. Al respecto, en el trabajo de Lepšová y Mejstřík (1988) aparece una cita donde se dice que la disminución de la cantidad de P en el suelo, debido a la bioacumulación del elemento por parte de los hongos micorrícicos, puede contribuir al incremento en la solubilidad y movilidad de varios elementos vestigiales.

Al observar las medidas de tendencia central de las relaciones para Cs y ^{137}Cs (ver tabla 5.8), se puede notar que, en general, el isótopo radioactivo tuvo una movilidad mayor que la del isótopo estable. Esto puede deberse principalmente a dos razones. La primera es que sólo una pequeña fracción del ^{137}Cs se encuentra fuertemente unida a la materia inorgánica del suelo (Oughton et al., 1992) y la segunda es que, de manera contraria, el Cs tiene una gran inclinación a permanecer enlazado a aluminosilicatos (Gaso et al., 2000b).

Luego de realizar una comparación entre los valores de RC medianos de la tabla 5.8, los elementos correspondientes fueron dispuestos de mayor a menor nivel de movilidad relativa. La secuencia que se generó fue la siguiente: $^{40}\text{K} > ^{137}\text{Cs} > \text{Cs}$.

Un punto importante que debe resaltarse, es que en la ordenación de elementos anterior, no se encontró una relación entre el grado de movilidad y alguna propiedad atómica. No obstante, las grandes movilidades de los metales alcalinos se pueden atribuir, fundamentalmente, a la baja tendencia de estos elementos para coordinarse, lo cual disminuye la probabilidad de que se hallen en formas químicas insolubles.

A pesar de los resultados y referencias hemerográficas que se han presentado en esta sección, el conocimiento sobre la circulación de elementos químicos del suelo hacia los hongos aún es limitado. Ante tal situación, es necesario incrementar las investigaciones en este campo, ya que de esta manera es posible ampliar la visión que se tiene de la transferencia de elementos en el medio. Esto último, a su vez, puede facilitar la predicción de los efectos derivados de la emisión y entrada al ambiente de ciertos elementos que pueden ser importantes desde los puntos de vista ecológico, ecotoxicológico y/o radioecotoxicológico.

6. Conclusiones

- El método analítico que se empleó para medir concentraciones elementales en muestras de suelos, a partir de la técnica de fluorescencia de rayos X, fue útil para la determinación de K, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, V, Nb, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Al, Si, Pb, P y As. No obstante, hay ciertas partes del procedimiento que pueden ser modificadas para mejorar la exactitud y precisión del método. En la preparación de muestras, por ejemplo, puede estudiarse el tamaño de partícula adecuado que permite obtener los valores de concentración con la máxima exactitud y reproducibilidad.
- Se obtuvo un extenso patrón de composición elemental para suelos pertenecientes a zonas boscosas del Estado de México y de la Ciudad de México. El análisis de las muestras colectadas, incluyó un total de 25 elementos estables y 2 radioisótopos, y dejó ver que los suelos de la zona estudiada poseen un contenido relativamente alto de Al, Mg, Ca y P.
- Las concentraciones de elementos mayores tuvieron muy poca variación entre las muestras de suelos, independientemente del lugar de procedencia de éstas. La homogeneidad en la composición refleja, por un lado, que en todos los sitios donde se llevaron a cabo los muestreos, el suelo se generó a partir de los mismos materiales y, por otro, que los elementos mayoritarios presentes en el sustrato, fueron aportados principalmente por dichos materiales generadores.
- Los niveles de elementos menores en el suelo, por su parte, manifestaron una variación importante entre muestras. Debido a que el suelo es un sistema químicamente heterogéneo y a que las cantidades en que se encuentran los elementos minoritarios en él, como su nombre lo indica, son pequeñas, era lógico esperar que de un sitio de muestreo a otro hubiera cambios relativamente grandes en sus concentraciones.
- La mayoría de las concentraciones que fueron determinadas en las muestras de suelos, por sí mismas, no revelaron de manera clara la entrada de elementos químicos vía la atmósfera. Sin embargo, para el caso del ^{137}Cs , la situación fue distinta. Este radioisótopo es producido de manera artificial y no se encuentra originariamente en el suelo. Por lo tanto, su presencia únicamente puede deberse a la depositación de partículas atmosféricas, liberadas éstas últimas durante la realización de pruebas con armas nucleares (principalmente en la década de los sesenta) o en accidentes como el de Chernobyl.
- El análisis químico de 9 elementos estables, practicado a una muestra del hongo comestible *Clavariadelphus truncatus*, mostró que este organismo se caracteriza por tener un alto contenido de Ca, seguido por los de Na, Fe, Zn, Cu, Al, Pb, Mn y Sr.

- Se midieron también los niveles de ^{40}K , Cs y ^{137}Cs en 15 muestras de hongos comestibles, comprendiendo 10 especies distintas que se desarrollan comúnmente en la región central del país. A partir de los resultados obtenidos, se advirtió una variación notoria en los valores de concentración de Cs y ^{137}Cs de una muestra a otra, la cual es atribuible al hecho de que, en cada espécimen, la composición elemental estuvo determinada por una combinación particular de factores bióticos y abióticos.
- Se encontró una correlación entre los niveles de Cs y ^{137}Cs en los hongos. La importancia de lo anterior radica, principalmente, en que es posible estimar la concentración de uno de los dos elementos si se conoce la concentración del otro, tomando en cuenta que, en principio, esto sólo puede hacerse para una muestra que pertenezca a una de las especies aquí estudiadas.
- Con base en los datos de concentración elemental en *Clavariadelphus truncatus*, es posible afirmar que el consumo de este organismo no representa un peligro para la salud. Sin embargo, es recomendable hacer estudios periódicos sobre ésta y otras especies comestibles, para verificar que sus concentraciones se encuentren por debajo de los límites máximos permitidos y evitar así el riesgo de que se presenten casos de intoxicación crónica por su consumo reiterado.
- Las medidas de tendencia central de los valores de RC, permitieron establecer que los hongos analizados son buenos bioacumuladores de Cs, ^{137}Cs y ^{40}K .
- El hongo micorrízico que más destacó por su capacidad bioacumuladora de Cs y de ^{137}Cs , fue *Clavariadelphus truncatus*, debido a que en él se registraron las mayores concentraciones de ambos isótopos. La habilidad de *Clavariadelphus truncatus* para bioacumular Cs y ^{137}Cs , puede estar relacionada con el hábitat de su micelio, ya que posiblemente éste se desarrolla en las capas del suelo (entre 30 y 50 cm de profundidad) donde es más probable hallar las máximas concentraciones tanto del isótopo natural como del isótopo radioactivo. Por otra parte, Gaso (1998) ha sugerido que los altos niveles de ^{137}Cs que comúnmente son encontrados en *Clavariadelphus truncatus*, podrían deberse al elevado contenido de manitol que posee esta especie, aunque también es posible que estén involucradas sustancias liquénicas o incluso de la pared de las células fúngicas (como la quitina y el quitosán), capaces de coordinar radionúclidos (Tamponnet, 2001).
- El conjunto de los valores de RC para ^{137}Cs , permitió ver que los hongos saprófitos tendieron a bioexcluir este isótopo radioactivo, mientras que, por el contrario, los hongos micorrízicos lo bioacumularon en cantidades muy variadas. Una de las razones por la que las especies saprófitas presentaron contenidos pequeños de ^{137}Cs , podría ser que los micelios de los hongos pertenecientes a este grupo trófico acostumbran crecer sobre sustratos tales como materia orgánica, madera, etcétera, en donde las concentraciones de ^{137}Cs son bajas. En cuanto a las especies micorrízicas, éstas podrían deber su capacidad para concentrar ^{137}Cs , al hecho de que sus micelios se estuviesen desarrollando en las capas del suelo donde se encuentran los niveles más altos del radioisótopo (Shcheglov et al., 2001).

Conclusiones

- A pesar de que para ninguna especie se pudo establecer de manera rigurosa el que fuera apta para ser empleada como bioindicadora, el análisis de los valores de RC de *Clavariadelphus truncatus*, dio indicios de que este hongo quizá podría ser útil como organismo bioindicador de ^{40}K y de ^{137}Cs . Asimismo, *Boletus edulis* tal vez pudiera usarse como bioindicador de ^{40}K . Sin embargo, para estas y otras especies bioacumuladoras de uno o más elementos, son necesarios estudios adicionales que corroboren que los niveles elementales en estos organismos pueden reflejar los niveles elementales correspondientes en el medio.
- Sería ampliamente recomendable que en México se desarrollaran estudios sobre los patrones de concentración elemental en suelos y en especies de hongos diferentes a los que se examinaron en este trabajo, ya que eso podría ampliar el conocimiento en materia de circulación de elementos en el ambiente, de bioacumulación y de bioindicación, a la vez que dichos estudios podrían también alentar la investigación en áreas tan diversas como la biorremediación, el biomonitoreo y otras más.

7. Referencias

- Aguilera Herrera, N., 1989. *Tratado de edafología de México. Tomo I.* 1a. edición. Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México. México.
- Aldape, F.; Flores, J.; García, R.; Nelson, J.W., 1996. PIXE analysis of atmospheric aerosol from a simultaneous three site sampling during the autumn of 1993 in Mexico City. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **109/110**:502-505.
- Aldape, F.; Hernández-Méndez, B.; Flores, J., 1999. Manganese survey in airborne particulate matter from a mining area at Hidalgo State, Mexico. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **150**:363-369.
- Aruguete, D.M.; Aldstadt III, J.H.; Mueller, G.M., 1998. Accumulation of several heavy metals and lanthanides in mushrooms (Agaricales) from the Chicago region. *The Science of the Total Environment* **224**:43-56.
- Awadallah, R.M.; Amrallah, A.H.; Grass, F., 1999. *Environmental and chemical studies on trace element levels in some Egyptian fruit and condiments.* En Newton, G.W.A., editor. Environmental radiochemical analysis. A collection of papers presented at the Eighth Symposium on Environmental Radiochemical Analysis, Blackpool, 23-26 September, 1998. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 330-342.
- Barcan, V. Sh.; kovnatsky, E.F.; Smetannikova, M.S., 1998. Absorption of heavy metals in wild berries and edible mushrooms in an area affected by smelter emissions. *Water, Air and Soil Pollution* **103**:173-195.
- Barnett, C.L.; Beresford, N.A.; Self, P.L.; Howard, B.J.; Frankland, J.C.; Fulker, M.J.; Dodd, B.A.; Marriott, J.V.R., 1999. Radiocaesium activity concentrations in the fruit-bodies of macrofungi in Great Britain and an assessment of dietary intake habits. *The Science of the Total Environment* **231**:67-83.
- Buhrke, V.E.; Jenkins, R.; Smith, D.K., 1998. *A practical guide for the preparation of specimens for X-ray fluorescence and X-ray diffraction analysis.* Wiley-VCH, Nueva York.
- CAC, 1989. (Codex Alimentarius Commission.) Consideration of proposals for action in relation to accidental radionuclide contamination of foods. 18th Session Alinorm 89/11. W/Z4 473, World Health Organization.
- da Silva, J.J.R.; Williams, R.J.P., 1991. *The biological chemistry of the elements. The inorganic chemistry of life.* Oxford University Press, Oxford.
- Deevey, Jr., E.S., 1970. Mineral cycles. *Scientific American* **223**:148-158.
- Donahue, R.L.; Miller, R.W.; Shickluna, J.C., 1981. *Introducción a los suelos y al crecimiento de las plantas.* Editorial Dossat, Colombia.

- Falandysz, F.; Danisiewicz, D., 1995. Bioconcentration factors (BCF) of silver in wild *Agaricus campestris*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **55**:122-129.
- Falandysz, F.; Chwir, A., 1997. The concentrations and bioconcentration factors of mercury in mushrooms from Mierzeja Wiślana sand-bar, Northern Poland. *The Science of the Total Environment* **203**:221-228.
- Fergusson, J.E., 1990. *The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects*. Pergamon Press, Oxford.
- Fifield, F.W.; Haines, D.J., 1996. *Environmental analytical chemistry*. Blackie Academic and Professional, Nueva York.
- Fischer, R.F.; Binkley, D., 1999. *Ecology and management of forest soils*. 3a. edición. Wiley, Nueva York.
- Fischer, R.G.; Rapsomanikis, S.; Andreae, M.O., 1995. Bioaccumulation of methylmercury and transformation of inorganic mercury by macrofungi. *Environmental Science and Technology* **29**:993-999.
- Gabriel, J.; Kofronová, O.; Rychlovský, P.; Krenzelok, M., 1996. Accumulation and effect of cadmium in the wood-rotting Basidiomycete *Daedalea quercina*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **57**:383-390.
- Gabriel, J.; Baldrian, P.; Rychlovský, P.; Krenzelok, M., 1997. Heavy metal content in wood-decaying fungi collected in Prague and in The National Park Šumava in the Czech Republic. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **59**:595-602.
- Gadd, G.M.; Gharieb, M.M.; Ramsay, L.M.; Sayer, J.A.; Whatley, A.R.; White, C., 1998. Fungal processes for bioremediation of toxic metal and radionuclide pollution. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **71**:364-366.
- García, M.A.; Alonso, J.; Fernández, M.I.; Melgar, M.J., 1998. Lead content in edible wild mushrooms in Northwest Spain as indicator of environmental contamination. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **34**:330-335.
- Gasó, M.I., 1998. *Los hongos comestibles silvestres como indicadores de la transferencia de radionúclidos en el ambiente*. Tesis de Doctorado. Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México. México.
- Gasó, M.I.; Segovia, N.; Herrera, T.; Pérez-Silva, E.; Cervantes, M.L.; Quintero, E.; Palacios, J.; Acosta, E., 1998. Radiocesium accumulation in edible wild mushrooms from coniferous forests around the Nuclear Centre of Mexico. *The Science of the Total Environment* **223**:119-129.

- Gasó, M.I.; Segovia, N.; Cervantes, M.L.; Herrera, T.; Pérez-Silva, E., 2000a. Internal radiation dose from ^{137}Cs due to the consumption of mushrooms from a Mexican temperate mixed forest. *Radiation Protection Dosimetry* **87**:213-216.
- Gasó, M.I.; Segovia, N.; Morton, O.; Cervantes, M.L.; Godínez, L.; Peña, P.; Acosta, E., 2000b. ^{137}Cs and relationships with major and trace elements in edible mushrooms from Mexico. *The Science of the Total Environment* **262**:73-89.
- Gasó, M.I.; Segovia, N.; Cervantes, M.L., 2002. *Mycorrhizal and saprophytic edible fungi as biological indicators for environmental radioactivity*. Proceedings of the 5th International Conference on High Levels of Natural Radiation and Radon Areas: Radiation Dose and Health Effects. Munich (en prensa).
- Gillett, A.G.; Crout, N.M.J., 2000. A review of ^{137}Cs transfer to fungi and consequences for modelling environmental transfer. *Journal of Environmental Radioactivity* **48**:95-121.
- Giovanni, C.; Nimis, P.L.; Padovani, R., 1990. *Investigation of the performance of macromycetes as bioindicators of radioactive contamination*. En Desmet G.; Nassimbeni, P.; Belli, M., editores. Transfer of radionuclides in natural and seminatural environments. Elsevier, Londres, pp. 485-491.
- Hedin, L.O.; Likens, G.E., 1996. Atmospheric dust and acid rain. *Scientific American* **275**:88-92.
- Hesterberg, D., 1998. Biogeochemical cycles and processes leading to changes in mobility of chemicals in soils. *Agriculture, Ecosystems and Environment* **67**:121-133.
- Jenkins, R., 1999. *X-ray fluorescence spectrometry*. 2a. edición. Wiley, Nueva York.
- Jongmans, A.G.; van Breemen, N.; Lundström, U.; van Hees, P.A.W.; Finlay, R.D.; Srinivasan, M.; Unestam, T.; Giesler, R.; Melkerud, P.-A.; Olsson, M., 1997. Rock-eating fungi. *Nature* **389**: 682-683.
- Kalač, P.; Burda, J.; Stašková, I., 1991. Concentrations of lead, cadmium, mercury and copper in mushrooms in the vicinity of a lead smelter. *The Science of the Total Environment* **105**:109-119.
- Kalač, P.; Nižnanská, M.; Bevilaqua, D.; Stašková, I., 1996. Concentrations of mercury, copper, cadmium and lead in fruiting bodies of edible mushrooms in the vicinity of a mercury smelter and a copper smelter. *The Science of the Total Environment* **177**:251-258.
- Kalač, P.; Svoboda, L., 2000. A review of trace element concentrations in edible mushrooms. *Food Chemistry* **69**:273-281.
- Kirchner, G. y Daillant, O., 1998. Accumulation of ^{210}Pb , ^{226}Ra and radioactive cesium by fungi. *The Science of the Total Environment* **222**:63-70.

Referencias

- Lepšová, A.; Mejstřík, V., 1988. Accumulation of trace elements in the fruiting bodies of macrofungi in the Krušné Hory Mountains, Czechoslovakia. *The Science of the Total Environment* **76**:117-128.
- Le Petit, G.; Deschamps, J.P.; Moro, J., 2001. Trace elements in total atmospheric suspended particles in a suburban area of Paris: a study carried out by INAA. *Radio Protection Journal* (en prensa).
- Lepšová, A.; Mejstřík, V., 1989. Trace elements in fruit bodies of fungi under different pollution stress. *Agriculture, Ecosystems and Environment* **28**:305-312.
- Maenhaut, W., 1996. "Global Change" related and other atmospheric aerosol research at The University of Gent, and the role of PIXE therein. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **109/110**:419-428.
- Manahan, S.E., 2000. *Environmental chemistry*. 7a. edición. Lewis, Boca Raton.
- Markert, B., 1994. The biological system of the elements (BSE) for terrestrial plants (glycophytes). *The Science of the Total Environment* **155**:221-228.
- Markert, B.A., 1996. *Instrumental element and multi-element analysis of plant samples. Methods and applications*. Wiley, Chichester.
- Mayer, R., 1998. Soil acidification and cycling of metal elements: cause-effect relationships with regard to forestry practices and climatic changes. *Agriculture, Ecosystems and Environment* **67**:145-152.
- Michelot, D.; Siobud, E.; Doré, J.-C.; Viel, C.; Poirier, F., 1998. Update on metal content profiles in mushrooms—toxicological implications and tentative approach to the mechanisms of bioaccumulation. *Toxicon* **36**:1997-2012.
- Mietelski, J.W.; Jasińska, M.; Kubica, B.; Kozak, K.; Macharski, P., 1994. Radioactive contamination of Polish mushrooms. *The Science of the Total Environment* **157**:217-226.
- Miranda, J.; López-Suárez, A.; Paredes-Gutiérrez, R.; González, S.; De Lucio, O.G.; Andrade, E.; Morales, J.R.; Ávila-Sobarzo, M.J., 1998. A study of atmospheric aerosols from five sites in Mexico City using PIXE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **136-138**:970-974.
- Norma Oficial Mexicana NOM-117-SSA1-1994, Bienes y servicios. Método de prueba para la determinación de cadmio, arsénico, plomo, estaño, cobre, hierro, zinc y mercurio en alimentos, agua potable y agua purificada por espectrometría de absorción atómica.
- Oughton, D.H.; Salbu, B.; Riise, G.; Lien, H.; Østby, G.; Nøren, A., 1992. Radionuclide mobility and bioavailability in Norwegian and Soviet soils. *Analyst* **117**:481-486.

Referencias

- Quintero, E.; López, H.; Cervantes, L., 1996. Gamma and beta background counting of I-131 in milk in the vicinity of the Nuclear Center, Mexico. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Letters* **214**:309-317.
- Rácz, L.; Papp, L.; Prokai, B.; Kovács, Zs., 1996. Trace element determination in cultivated mushrooms: and investigation of manganese, nickel, and cadmium intake in cultivated mushrooms using ICP atomic emission. *Microchemical Journal* **54**:444-451.
- Rácz, L.; Papp, L.; Oldal, V.; Kovács, Zs., 1998. Determination of essential and toxic metals in cultivated champignons by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Microchemical Journal* **59**:181-186.
- Rühling, Å. y Söderström, B., 1990. Changes in fruitbody production of mycorrhizal and litter decomposing macromycetes in heavy metal polluted coniferous forests in North Sweden. *Water, Air, and Soil Pollution* **49**:375-387.
- Salazar, S.; Álvarez, C.; Silva, H.A.; Dorantes, C.; Gaso, M.I.; Segovia, N.; Pérez, I., 1994. Radioactivity in air around nuclear facilities in Mexico. *Environment International* **20**:747-756.
- Schüürmann, G.; Markert, B., 1997. *Ecotoxicology: ecological fundamentals, chemical exposure and biological effects*. Wiley, Nueva York.
- Sesli, E.; Tüzen, M., 1999. Levels of trace elements in the fruiting bodies of macrofungi growing in the East Black Sea region of Turkey. *Food Chemistry* **65**:453-460.
- Shcheglov, A.I.; Tsvetnova, O.B.; Klyashtorin, A.L., 2001. *Biogeochemical migration of technogenic radionuclides in forest ecosystems. By the materials of a multiyear study in the areas severely contaminated due to the Chernobyl accident*. Nauka, Moscú.
- Sheppard, S.C.; Evenden, W.G., 1997. Variation in transfer factors for stochastic models: soil-to-plant transfer. *Health Physics* **72**:171-179.
- Shiraishi, K.; Muramatsu, Y.; Nakajima, T.; Yamamoto, M.; Los, I.P.; Kamarikov, I.Y.; Buzinny, M.G., 1993. Radionuclide contents in environmental samples as related to the Chernobyl accident. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles* **171**:319-328.
- Shutov, V.N.; Bruk, G.Y.; Basalaeva, L.N.; Vasilevitskiy, V.A.; Ivanova, N.P.; Kaplun, I.S., 1996. The role of mushrooms and berries in the formation of internal exposure doses to the population of Russia after the Chernobyl accident. *Radiation Protection Dosimetry* **67**:55-64.
- Skoog, D.A.; Leary, J.J., 1996. *Análisis instrumental*. 4a. edición. McGraw-Hill, México.

- Sposito, G.; Page, A.L., 1984. *Cycling of metal ions in the soil environment*. En Sigel, H., editor. *Metal ions in biological systems*. Vol. 18. Circulation of metals in the environment. Marcel Dekker, Nueva York, pp. 287-332.
- Svoboda, L.; Zimmermannová, K.; Kalač, P., 2000. Concentrations of mercury, cadmium, lead and copper in fruiting bodies of edible mushrooms in an emission area of a copper smelter and a mercury smelter. *The Science of the Total Environment* **246**:61-67.
- Tamponnet, C.; Plassard, C.; Parekh, N.; Sánchez, A., 2001. *Impact of micro-organisms on the fate of radionuclides in rhizospheric soils*. En Bréchnac, F.; Howard, J., editores. *Radioactive pollutants: impact on the environment*. Based on invited papers at the ECORAD 2001 International Conference. EDP Sciences, Les Ulis, pp. 175-185.
- Tertian, R.; Claisse, F., 1982. *Principles of quantitative X-ray fluorescence analysis*. Heyden, Londres.
- Thornberg, C.; Mattsson, S., 2000. Increased ^{137}Cs metabolism during pregnancy. *Health Physics* **78**:502-506.
- Tsukada, H.; Shibata, H.; Sugiyama, H., 1998. Transfer of radiocaesium and stable caesium from substrata to mushrooms in a pine forest in Rokkasho-mura, Aomori, Japan. *Journal of Environmental Radioactivity* **39**:149-160.
- Verma, S.P., 1998. Error propagation in geochemical modeling of trace elements in two-component mixing. *Geofísica Internacional* **37**:327-338.
- Waring, R.H.; Running, S.W., 1998. *Forest ecosystems. Analysis at multiple scales*. 2a. edición. Academic Press, San Diego.
- Willard, H.H.; Merritt, L.L.; Dean, J.A.; Settle, F.A., 1988. *Instrumental methods of analysis*. 7a. edición. Wadsworth, Belmont.
- Yin, S.; Anpu, W.; Shulan, Y.; Pingsheng, L., 1996. Correlation of acid rain with the distributions of acid and alkaline elements in aerosols. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **109/110**:551-554.
- Yoshida, S.; Muramatsu, Y.; Ogawa, M., 1994. Radiocesium concentrations in mushrooms collected in Japan. *Journal of Environmental Radioactivity* **22**:141-154.
- Yoshida, S.; Muramatsu, Y., 1994a. Concentrations of radiocesium and potassium in Japanese mushrooms. *Environmental Science* **7**:63-70.
- Yoshida, S.; Muramatsu, Y., 1994b. Accumulation of radiocaesium in basidiomycetes collected from Japanese forests. *The Science of the Total Environment* **157**:197-205.

Referencias

Yoshida, S.; Muramatsu, Y., 1997. Determination of major and trace elements in mushrooms, plant and soil samples collected from Japanese forests. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry* **67**:49-58.

Yoshida, S.; Muramatsu, Y., 1998. Concentrations of alkali and alkaline earth elements in mushrooms and plants collected in a Japanese pine forest, and their relationship with ^{137}Cs . *Journal of Environmental Radioactivity* **41**:183-205.

Zabowski, D.; Zasoski, R.J.; Littke, W.; Ammirati, J., 1990. Metal content of fungal sporocarps from urban, rural, and sludge-treated sites. *Journal of Environmental Quality* **19**:372-377.

Apéndice A

Características experimentales empleadas en la determinación de varios elementos en muestras de suelos por fluorescencia de rayos X.

Elemento	Línea espectral empleada en la cuantificación	Energía de la línea espectral (keV)	Cristal analizador	Ángulo (grados)	Tiempo de análisis (minutos)
Na	$K\alpha_{1,2}$	1.0	OVO55	26.01	20
K	$K\alpha_{1,2}$	3.3	PET	50.68	20
Rb	$K\alpha_{1,2}$	13.4	LiF 100	26.59	20
Mg	$K\alpha_{1,2}$	1.3	OVO55	21.54	20
Ca	$K\alpha_{1,2}$	3.7	LiF 100	113.09	20
Sr	$K\alpha_{1,2}$	14.1	LiF 100	25.13	20
Ba	$L\alpha_1$	4.5	LiF 100	87.14	20
Y	$K\alpha_{1,2}$	14.9	LiF 100	23.76	20
Ti	$K\alpha_{1,2}$	4.5	LiF 100	86.14	20
Zr	$K\alpha_1$	15.8	LiF 100	22.53	20
V	$K\alpha_{1,2}$	5.0	LiF 100	77.26	20
Nb	$K\alpha_1$	16.6	LiF 100	21.38	20
Cr	$K\alpha_{1,2}$	5.4	LiF 100	69.34	20
Mn	$K\alpha_{1,2}$	5.9	LiF 100	62.97	20
Fe	$K\alpha_{1,2}$	6.4	LiF 100	57.50	20
Co	$K\alpha_{1,2}$	6.9	LiF 100	52.77	20
Ni	$K\alpha_{1,2}$	7.5	LiF 100	48.66	20
Cu	$K\alpha_{1,2}$	8.0	LiF 100	45.00	20
Zn	$K\alpha_{1,2}$	8.6	LiF 100	41.78	20
Al	$K\alpha_{1,2}$	1.5	PET	144.91	20
Si	$K\alpha_{1,2}$	1.7	PET	109.16	20
Pb	$L\alpha_1$	10.6	LiF 100	33.94	20
P	$K\alpha_{1,2}$	2.0	Ge	140.99	20
As	$K\alpha_{1,2}$	10.5	LiF 100	33.95	20