

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Instituto de Geología

**VALORACIÓN DE LA GEODISPONIBILIDAD Y BIOACCESIBILIDAD EN
SUELOS CONTAMINADOS CON ELEMENTOS POTENCIALMENTE
TÓXICOS POR LA INDUSTRIA MINERO-METALÚRGICA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
**MAESTRA EN CIENCIAS DE LA TIERRA
(GEOLOGÍA AMBIENTAL)**

PRESENTA:
ROSANGELA AGUIRRE RODRÍGUEZ

Director de tesis: Francisco Martín Romero

México, D.F.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

*A mi mami **ANGELA**
Por sus grandes consejos, por su amor, porque siempre me consiente
y porque la quiero muchísimo.*

*A mi hermanito **ALBERTO (Pimpollo)**
Porque siempre está conmigo aunque esté lejos.*

*A mi abue **CALIXTA**
Porque nunca deja de apapacharme y preocuparse por mi.*

AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Nacional Autónoma de México** porque me dio la oportunidad de seguir desarrollándome profesionalmente.

A mi asesor, **Dr. Francisco Martín Romero** por su gran ayuda y disponibilidad en la realización de mi tesis, y por brindarme sus conocimientos pacientemente.

Al **Dr. Jorge E. Gama Castro** por su tiempo dedicado a la revisión de mi tesis, por su apoyo en las asesorías de las cuales aprendí mucho y por su amistad.

Al **Dr. José Luz González Chávez** por su valiosa asistencia en la corrección de mi tesis.

A la **Dra. Pilar Ortega Larrocea**, por su dedicación en las observaciones de mi tesis.

A la **Dra. Ofelia Morton Bermea** por su colaboración en las sugerencias de la tesis y por sus asesorías llenas de buen humor.

A la **M en C. Margarita Eugenia Gutiérrez Ruiz** por su ayuda, interés y aliento en la culminación de este proyecto y por sus buenos consejos.

Al proyecto **SEMARNAT-2002-C01-0010**, a **CONACYT** y al **Instituto de Geología** por el financiamiento y las becas que apoyaron la realización de esta tesis.

A mi mami **Angela**, por todo el esfuerzo que ha hecho al apoyarme con mis estudios, por auxiliarme en todo lo que puede y por su dedicación completa a mi.

A **Alejandro** por todo el tiempo que ha compartido a mi lado apoyándome, preocupándose, cuidándome en todo instante y por ser una excelente persona. Я очин люблюсь тебя.

A **Dora** porque siempre que trabajábamos juntas era ameno debido su bonito carácter y su enorme sonrisa, gracias por ser mi amiga.

A los del **LAFQA**, **Pilar**, **Marypaz**, **Ruth**, **Elena**, **Richard**, **Gerardo**, **Rutis**, **Jorge**, **Alexandra**, **Daniel**, **Diana**, **Tere**, **Nancy**, **Arturo**, **César**, **Jessy**, por los ratos agradables a pesar de todo el trabajo.

A mis amigas **Andrea**, **Adriana**, **Nidia**, **Mónica**, **Itzel**, **Nallely**, **Fabiola** y **Karina** porque aunque ya nos veamos menos están cuando las necesito.

A todos mis compañeros y amigos del posgrado que estudiaron conmigo pasando momentos de angustia y alegría.

*La vida no es la que uno vivió,
sino la que uno recuerda
y cómo la recuerda para contarla.*

GABO

RESUMEN

Se llevó a cabo un estudio geoquímico en la zona habitacional Morales, que se localiza en la vecindad de una Planta Metalúrgica en la ciudad de San Luis Potosí, con el objetivo de valorar la contaminación del suelo y evaluar el riesgo. Con base en los resultados de los análisis químicos en 110 muestras colectadas en estudios anteriores, se prepararon 5 muestras compuestas de suelo superficial en la zona de Morales. Adicionalmente se colectaron 20 muestras de suelo en sitios fuera de la zona de influencia de la Planta Metalúrgica con el fin de determinar las concentraciones naturales de elementos potencialmente tóxicos (EPT), las cuales se utilizaron como valores de referencia para la identificación de la contaminación del suelo en la zona de estudio.

En todas las muestras se determinaron pH, conductividad eléctrica, contenido de materia orgánica, capacidad de intercambio catiónico y textura. Para determinar la concentración total de los EPT de interés (arsénico, cadmio, plomo, cobre y zinc) las muestras de suelos fueron digeridas con ácido nítrico en horno de microondas. También se realizaron pruebas de extracción para valorar la geodisponibilidad de los EPT y pruebas de biodisponibilidad utilizando un método "in vitro" que permite simular las condiciones gastrointestinales humanas. Para determinar las concentraciones totales, geodisponibles y biodisponibles de EPT se utilizó la técnica de espectroscopia de emisión atómica inductivamente acoplada a plasma. Para la caracterización mineralógica se utilizaron las técnicas de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido acoplada con espectrometría de rayos X por energía dispersa.

Los principales resultados indican que las concentraciones totales de EPT en la zona habitacional Morales (arsénico = 214 – 5349 mg/kg, cadmio = 26 – 330 mg/kg, cobre = 380 – 3689 mg/kg, plomo = 556 – 7474 mg/kg y zinc = 286 – 2397 mg/kg) son superiores a los valores de fondo y a las concentraciones de referencia totales establecidas en la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, lo que indica la afectación del suelo estudiado debido a las operaciones de la Planta Metalúrgica.

Las concentraciones geodisponibles de plomo, cadmio y zinc son inferiores al límite de detección, y las de cobre (0,03 – 0,09 mg/L) son relativamente bajas. Sin embargo, las concentraciones geodisponibles de arsénico varían entre 1,09 y 3,63 mg/L. Por otro lado la biodisponibilidad del plomo (2,4 – 20,5 %), cadmio (10 – 32 %) y zinc (3,5 – 37 %) son más bajas que las de arsénico (48 – 62 %) y cobre (26 – 42%). La baja geodisponibilidad y biodisponibilidad del plomo se puede explicar debido a que está formando minerales estables como la galena, anglesita, arseniato y fosfato de plomo. La relativamente alta geodisponibilidad y biodisponibilidad del arsénico se puede deber a la presencia de arsenolita que es una fase mineral de arsénico relativamente soluble.

Finalmente, la aplicación de modelos de riesgo indica que solamente en el caso del arsénico puede haber un riesgo potencial al ambiente y la salud, por lo que se recomendó implementar las medidas para disminuirlo.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN

1. SITIO DE ESTUDIO	1
1.1. Localización geográfica	1
1.2. Marco histórico	2
1.3. Marco ambiental	2
1.3.1. Clima	2
1.3.2. Vientos	3
1.3.3. Litología	3
1.3.4. Aguas subterráneas	4
1.3.5. Suelos	4
1.3.6. Calidad del aire	7
1.4. Estudio de indicadores biológicos	7
2. MARCO TEÓRICO: FUNDAMENTOS EN LA EVALUACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS CON EPT	9
2.1. Generalidades	9
2.2. El suelo como medio amortiguador	9
2.3. Contaminación de suelos	10
2.4. Características de los EPT	12
2.5. Evaluación del riesgo	14
2.5.1. Riesgo a la salud humana	14
2.5.2. Riesgo ecológico	16
2.5.3. Concepto de geodisponibilidad y biodisponibilidad	16
2.6. Valoración del riesgo y contaminación de suelos de acuerdo a la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004	19
2.6.1. Valores genéricos de referencia	19
2.6.2. Valores de fondo	20
2.6.3. Concentraciones específicas de remediación	20
3. METODOLOGÍA	23
3.1. Muestreo	23
3.1.1. Muestras de suelos contaminados	23
3.1.2. Muestras para determinar valores de fondo	23
3.2. Análisis de laboratorio	23
3.2.1. Parámetros generales	25
3.2.2. Concentraciones totales y solubles de EPT	25

3.2.3. Concentración bioaccesible de EPT	25
3.2.4. Identificación de fases sólidas	29
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
4.1. Parámetros generales	30
4.2. Concentraciones totales naturales de EPT (valores de fondo).....	31
4.3. Concentraciones totales en suelos de la zona habitacional Morales ...	35
4.4. Geodisponibilidad	40
4.4.1. Muestras de valores de fondo	40
4.4.2. Muestras de suelo contaminado en la zona habitacional Morales	41
4.5. Bioaccesibilidad	43
4.6. Identificación de fases sólidas	49
4.7. Relación de las fases sólidas identificadas con la geodisponibilidad y bioaccesibilidad	55
4.7.1 Fases sólidas de plomo	55
4.7.2 Fases sólidas de arsénico	56
4.7.3 Fases sólidas de cobre	56
4.7.4 Fases sólidas de zinc	57
4.7.5 Fases sólidas de cadmio	57
4.8. Evaluación del riesgo	57
4.8.1. Riesgo a la salud humana	57
4.8.2. Riesgo ecológico	62
5. CONCLUSIONES	64
6. REFERENCIAS	68
7. APÉNDICE	75

INTRODUCCIÓN

Los elementos potencialmente tóxicos (EPT) como el arsénico, plomo, cadmio, cobre y zinc se distribuyen naturalmente en aire, agua y suelo en concentraciones trazas.

Sin embargo, las actividades humanas contribuyen al incremento de las concentraciones de estos EPT provocando de esta manera la contaminación ambiental. Una preocupación importante por los efectos a la salud humana es la provocada por la contaminación del medio ambiente como resultado de las actividades humanas, tales como las relacionadas con plantas metalúrgicas (Hwang et al. 1997).

La industria metalúrgica es una de las más importantes fuentes de contaminación antropogénica (Nriagu y Pacyna, 1988; Martley et al. 2003; Ettler et al. 2007). Las emisiones de las plantas metalúrgicas son a menudo la principal fuente de contaminación de suelos en las áreas adyacentes y puede representar un riesgo a la salud de la población vía ingestión (Ettler et al. 2005). Una de las rutas primarias de exposición que contribuyen en la concentración de plomo en sangre en niños expuestos es la ingesta accidental de suelos contaminados en zonas vecinas a plantas metalúrgicas (Davis et al. 1993).

Para identificar el peligro que representan los EPT en suelos es necesario determinar su biodisponibilidad. La biodisponibilidad de EPT se determina en experimentos utilizando animales o plantas “in vivo”, lo que implica la inversión de mucho tiempo y costos elevados (Basta et al. 2000), por lo que surge la alternativa de determinarla a través de experimentos “in vitro” (bioaccesibilidad).

En San Luís Potosí, México (SLP) una planta metalúrgica ha operado desde 1890 y está localizada en la parte noroeste de la ciudad. Estudios previos indican altas concentraciones de arsénico y plomo en los suelos superficiales de la zona habitacional Morales que se localiza al noreste de la planta (Gutiérrez et al. 2005). Los estudios biológicos realizados en los niños de la zona habitacional Morales y de una zona control indican que la media geométrica de arsénico en orina y plomo en sangre fueron de $62,9 \mu\text{gAs/g}_{\text{creatinina}}$ y $8,9 \mu\text{g Pb/dL}$ para los niños que viven en Morales y de $40,2 \mu\text{gAs/g}_{\text{creatinina}}$ y $9,7 \mu\text{g Pb/dL}$ en los niños de la zona control (Calderón et al. 2001).

Asumiendo que los suelos de la zona control no están contaminados y que los niños de la zona Morales y de la zona control son similares desde el punto de vista socioeconómico (Calderón et al. 2001), los resultados de los estudios biológicos indican que existe una fuente adicional de arsénico y plomo distinta a la ingesta de suelos, y que la diferencia de los indicadores biológicos entre los niños de Morales y de la zona control deben ser una consecuencia del diferente grado de biodisponibilidad de estos elementos en los suelos contaminados de la zona habitacional Morales.

Se llevó a cabo un estudio geoquímico en la zona habitacional Morales con los siguientes objetivos: (i) Constatar la contaminación de los suelos de Morales originada por las actividades de la planta metalúrgica a través de la comparación de las concentraciones totales en los suelos evaluados con las concentraciones de fondo y los valores genéricos de referencia de la Norma Oficial Mexicana. (ii) Determinar la geodisponibilidad y biodisponibilidad “in vitro” (bioaccesibilidad) de los EPT en los suelos y evaluar el riesgo a la salud y ambiente en general. (iii) Identificar las posibles fases sólidas que controlan la geodisponibilidad y bioaccesibilidad de estos EPT en los suelos evaluados.

La valoración del riesgo es importante en la toma de decisión para la recuperación de los sitios contaminados. Proporciona las bases para seleccionar las prioridades y alternativas de remediación. Por lo tanto, se analizaron 5 muestras compuestas de suelos por parámetros como pH, conductividad, contenido de materia orgánica, capacidad de intercambio catiónico, tamaño de partículas (arena, limo y arcilla), identificación de fases sólidas, concentraciones de metales totales, concentraciones solubles o determinación de la fracción geodisponible y la bioaccesibilidad, EPT en los suelos, que producirán ese riesgo aceptable.

De acuerdo a los análisis realizados, se encontró que los suelos de la zona habitacional Morales están contaminados por arsénico, cadmio, cobre, plomo y zinc debido a las actividades de la Planta Metalúrgica. Sin embargo, únicamente el arsénico del suelo de la zona representa un riesgo a la salud, ya que el riesgo para efectos cancerígenos superó el valor de $1,0E-04$ (variando entre $1,2E-03$ a $6,9E-04$) y el Índice de Peligro para efectos no cancerígenos fue superior a 1 (variando entre 1,2 a 6,0). Asimismo, la concentración soluble de arsénico del suelo (1,09 - 3,63) superó la suma de la concentración de referencia soluble más la concentración soluble de fondo (0,82), lo que indica que también existe un riesgo ecológico debido a la presencia de arsénico en los suelos de esta zona.

Considerando que el arsénico representa un riesgo al ambiente y a la salud en la zona habitacional Morales, es necesario proveer las bases para seleccionar, desarrollar y proyectar las técnicas de limpieza más apropiadas e implementar las medidas necesarias para disminuir la exposición.

1. SITIO DE ESTUDIO

1.1 Localización geográfica

La zona de estudio se localiza al oeste de San Luis Potosí, México; en la colonia Morales, cuyos suelos han sido afectados por EPT por las actividades de la Planta Metalúrgica, de acuerdo a información generada previamente (Gutiérrez et al. 2005). La zona habitacional Morales se encuentra al noreste de la Planta Metalúrgica (figura 1), que está ubicada entre las coordenadas UTM 290,100 E – 291,400 E y 2,451,300 N – 2,452,000 N.



Figura 1. Localización de la zona de estudio, en la colonia Morales, S.L.P., al este de la Planta Metalúrgica.

1.2 Marco histórico

En septiembre de 1890 se inició la construcción de una Planta de Plomo en Morales, S.L.P. para beneficiar los minerales procedentes de la mina de San Pedro, ubicada en el municipio del mismo nombre; y en abril de 1892 empezó a operar bajo el nombre de Compañía Metalúrgica Mexicana. La Planta de Plomo suspendió sus actividades en 1918 como consecuencia de las difíciles condiciones sociales y económicas derivadas del movimiento revolucionario de 1910; y en 1923 se inició la construcción de dos plantas, una para la producción de cobre y otra para obtener arsénico a partir de los subproductos de la primera, que se terminaron en 1925 y desde entonces han estado en operación.

En la Planta de Cobre, mediante un proceso pirometalúrgico, se procesan sulfuros metálicos para la obtención de cobre. El proceso genera un residuo denominado “escoria vitrificada”, que se dispone dentro de las instalaciones en los denominados “graseros”. Estudios anteriores (Gutiérrez, 1998) indican que estas escorias vítreas son químicamente estables y no representan un riesgo para el ambiente; lo cual se debe a que los compuestos aluminosilicatados de estas escorias (Aragón et al. 2000), al formarse, encapsulan al arsénico, plomo y otros EPT que se liberan en el proceso metalúrgico y no permiten que se lixivien bajo condiciones de simulación de lluvia ácida (Gutiérrez, 1998). Por otro lado, en la Planta de Cobre se generan gases y polvos que se manejan a través de sistemas de captación que permiten la recuperación del subproducto denominado “polvillosacos-Cu”, que son polvos ricos en arsénico. El control de gases y partículas emitidas a la atmósfera se hace a través de dos chimeneas de 147 m y 84 m de altura.

Los polvos ricos en arsénico se envían a la Planta de Arsénico, localizada en la misma unidad industrial en donde se obtiene trióxido de arsénico y el subproducto denominado “calcina de plomo” es trasladado para su aprovechamiento a una fundición de plomo fuera de las instalaciones industriales.

En función de la efectividad del manejo de las materias primas, de los subproductos y de los residuos generados, y de las emisiones a la atmósfera en la unidad industrial, éstos pueden constituirse como una fuente potencial de contaminación. Las emisiones fugitivas de los subproductos se considera la principal fuente de contaminación de los suelos de la zona habitacional Morales (Gutiérrez et al. 2005).

1.3 Marco ambiental

1.3.1 Clima

El clima de la zona es semiseco templado, con temperaturas anuales que oscilan entre 16,4 y 19,4 °C con un promedio de 17,6 °C (INEGI, 1999). Las precipitaciones anuales en S.L.P. varían entre 239,5 a 528,1 mm con un promedio de 366,2 mm para el periodo 1979 a 1999, de las cuales un 75 % ocurren entre los meses de mayo y septiembre (INEGI, 1999). El pH del agua de lluvia es de 5,8, y está dentro del intervalo para pH normal de lluvia en sitios no afectados por actividad industrial, que es de 5 a 6 (LAFQA, 2003).

Los valores de evaporación registrados para el período de 1987 a 1999 en la Estación Central de la Planta Metalúrgica oscilan entre 1855,9 y 2472,3 mm, lo que indica que el régimen de evaporación es aproximadamente cinco veces mayor que el de las precipitaciones. La humedad relativa registrada durante el período de 1987 a 1999, asciende en promedio a 61,2 % con un máximo durante la época de lluvia de 98,8 % y un mínimo de 13,8 % durante los meses de verano (período seco) (LAFQA, 2003).

1.3.2 Vientos

La dirección preferencial de los vientos en la zona de estudio va del SE al NE con velocidades promedio del orden de 3,7 m/s, las cuales se consideran moderadas. Este patrón de los vientos dominantes es congruente con la identificación de la afectación de los suelos de la zona habitacional Morales que se localiza al NE de la Planta Metalúrgica (LAFQA, 2003).

1.3.3 Litología

En la región afloran rocas sedimentarias e ígneas extrusivas con edades relativas que van desde el Cretácico hasta el Cuaternario. Las rocas sedimentarias del Cretácico afloran en las zonas altas al este de la ciudad de S.L.P. y están constituidas por calizas, calizas con pedernal, lutitas, limolitas y areniscas. Las rocas ígneas extrusivas del Terciario afloran bordeando el valle de San Luís Potosí, en las zonas más elevadas al oeste de la ciudad y ocupan grandes extensiones y son de composición riolítica, riodacita y basáltica. Los sedimentos continentales del Cuaternario se distribuyen en el valle de San Luís Potosí y están constituidos por clastos de diferente granulometría, con cierto grado de compacidad y cementación variable (INEGI, 1999; LAFQA, 2003).

Trabajos de detalle con control de campo, realizados por la Dirección de Exploración de la Planta, demuestran que la Planta Metalúrgica yace sobre un material denominado “Conglomerado Riolítico”, formado por clastos subredondeados de rocas riolíticas de tamaños variables en una matriz arcillo – arenosa rica en SiO₂ y que la zona habitacional Morales yace sobre material aluvial (LAFQA, 2003). En el cuadro 1 se muestra la columna litológica local del sitio de estudio elaborada por Orozco (1980). Estos mismos autores manifiestan que las pruebas de permeabilidad en el conglomerado no intemperizado indican valores de permeabilidad relativamente bajos (4,338 x 10⁻⁷ cm/seg).

Cuadro 1. Columna litológica local del sitio de estudio (fuente: Orozco, 1980).

Espesor (metros)	Descripción	Observaciones
0 - 0.3	material aluvial	Espesor hasta 2 m en el cauce de arroyo
0.3 - 40	Conglomerado o brecha riolítica de origen sedimentario	A profundidad gradúa a Toba compacta
40 - 300	Riolita cristalina	

1.3.4 Aguas subterráneas

En el área que comprende el sitio de estudio se identifica un sistema acuífero compuesto por un acuífero superior y un acuífero profundo.

El acuífero superior es un acuífero libre cercano a la superficie (unos 5 – 10 m), que se desarrolla en un medio poroso constituido por los depósitos aluviales. Se ubica preferentemente en el centro de la planicie de S.L.P. La recarga principal de este acuífero es la infiltración local, por lo que puede ser vulnerable a la contaminación.

El acuífero inferior o profundo (nivel a más de 100 m de profundidad) se desarrolla en el medio fracturado de las rocas volcánicas del Terciario. Se considera un acuífero confinado o semiconfinado separado del acuífero superior, lo que significa que es poco vulnerable a la contaminación a partir de la superficie. La dirección del flujo del agua subterránea es de sur a norte.

Estudios previos han demostrado que las actividades de la Planta Metalúrgica no han contribuido a la contaminación de las aguas subterráneas. El acuífero somero está contaminado con nitratos debido a la infiltración de aguas domésticas (LAFQA, 2003). Carrillo et al. (2002) han indicado la contaminación de origen natural del acuífero profundo debido a las particularidades geológicas de la región. Las aguas subterráneas profundas en la zona de estudio tienen temperaturas entre 33,8 y 40,4 °C, altas concentraciones de fluoruros (0,9 – 3,9 mgL⁻¹) y arsénico (0,01 – 0,02 mgL⁻¹) (Carrillo et al. 2002; LAFQA, 2003).

1.3.5 Suelos

La unidad de suelo en la zona donde se ubica la planta metalúrgica es Litosol Eútrico (actualmente Leptosol de acuerdo con la WRB, 2006) de textura media, este suelo es de origen riolítico, está limitado por roca (fase lítica), y es poco profundo (10 cm a partir de la superficie). Hacia el noreste de la Planta, en la zona habitacional Morales, se desarrolla la unidad de suelo denominada Phaeozem Haplico (figura 2) de color pardo oscuro cuando se encuentra húmedo, con textura de migajón arcillo-arenoso, con consistencia blanda cuando está seco y muy friable cuando está húmedo.

Los estudios ambientales realizados por especialistas de la Universidad Nacional Autónoma de México (LAFQA, 2003) indican que los suelos localizados en la zona habitacional Morales se pueden dividir en tres subzonas por el grado de afectación (figura 3):

Subzona 1: media de As = 124,5 mg/kg; media de Pb = 361,9 mg/kg.
Subzona 2: media de As = 263,3 mg/kg; media de Pb = 814,5 mg/kg.
Subzona 3: media de As = 850,2 mg/kg; media de Pb = 1301,3 mg/kg.

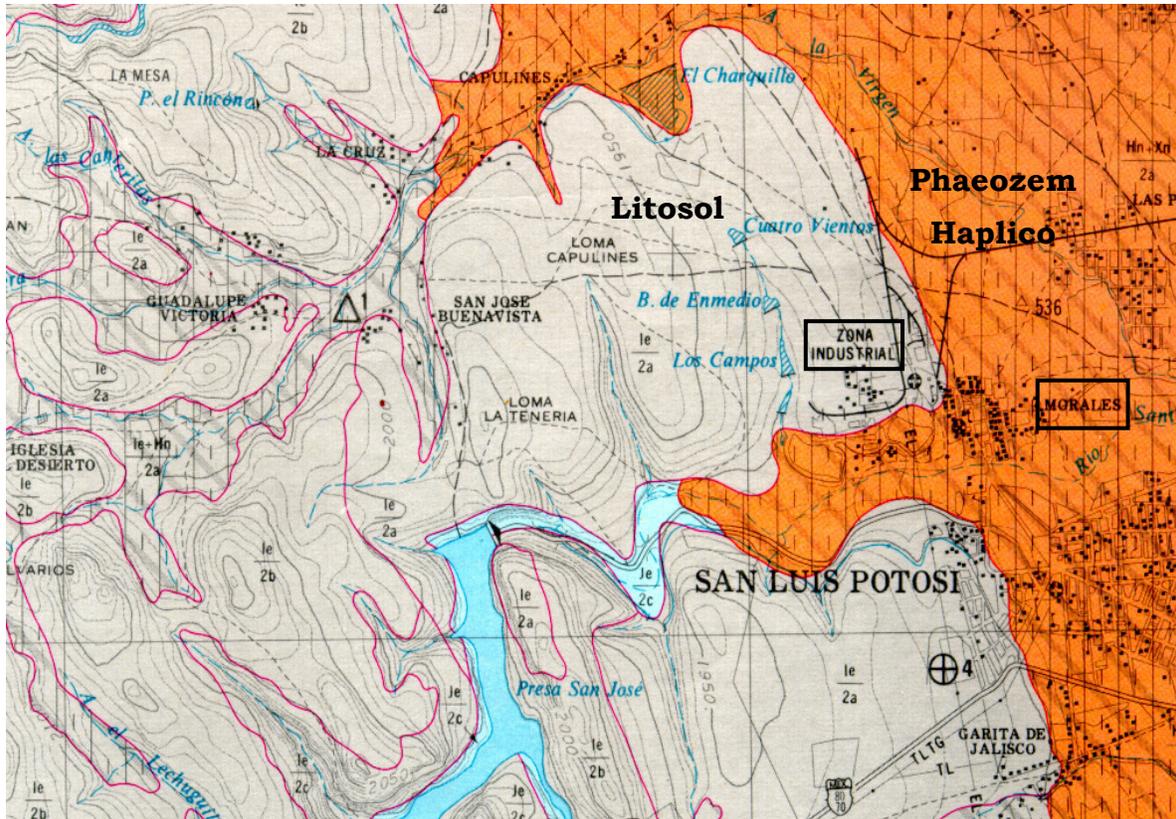


Figura 2. Carta edafológica de unidades de suelo en el área de estudio (LAFQA, 2003).

Estos mismos autores indican que en las tres subzonas se superan los valores de fondo (Cuadro 2), lo que indica afectación debido a las actividades de la Planta Metalúrgica; y que en los suelos de la subzona 3 existe un riesgo potencial a la salud humana. Así mismo, se indica que la afectación de los suelos es superficial ya que en las zanjas excavadas, las concentraciones de los EPT disminuyen hasta valores inferiores a las concentraciones de fondo (figura 4).

Cuadro 2. Concentraciones totales de EPT en muestras de fondo (LAFQA, 2003).

Muestra	Pb mg/kg	Cd mg/kg	As mg/kg	Zn mg/kg	Cu mg/kg
1	11	3,6	64	91	32
2	27	0,3	11	39	8,1
3	164	1,4	13	85	8
4	106	0,9	15	55	1,3
5	5,1	0,9	8	125	1,3
6	15,2	0,9	5	51	8,1
7	34	0,9	22	94	93

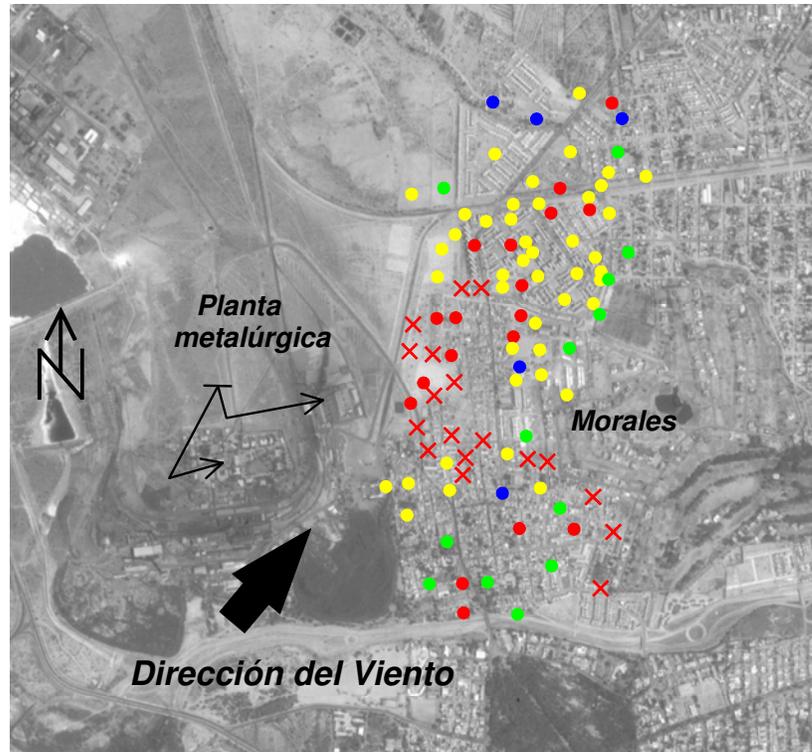


Figura 3. Concentración total de arsénico y plomo en suelos de la zona habitacional Morales: los círculos en gris claro corresponden a la subzona 1, los gris oscuro a la subzona 2 y los negros a la subzona 3 (LAFQA, 2003).

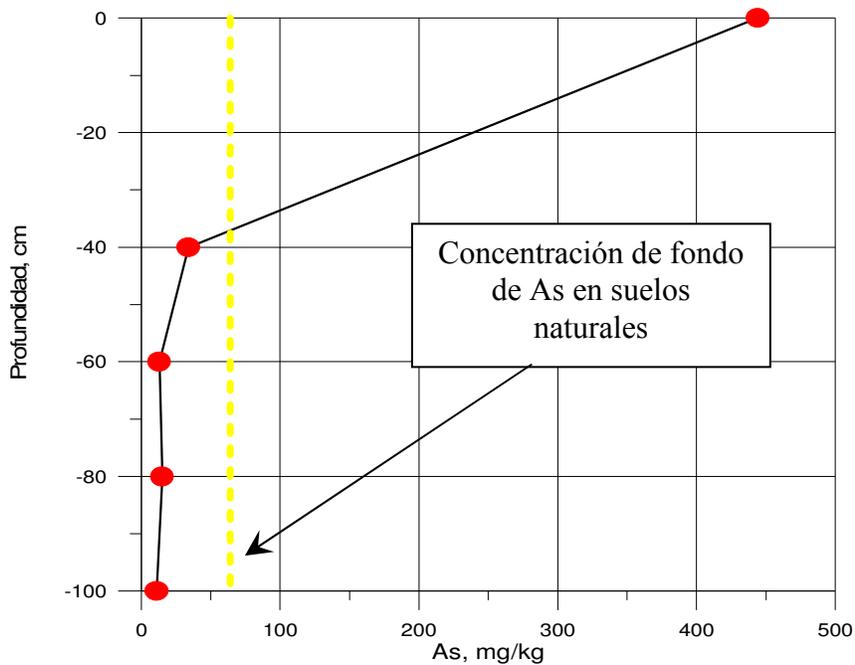


Figura 4. Comportamiento de las concentraciones totales de arsénico en muestras de suelos recolectadas en perfiles de 1 m de profundidad (LAFQA, 2003).

1.3.6 Calidad del aire

Datos de 10 años de análisis (1991 - 2001) en filtros de alto volumen para el muestreo de partículas suspendidas (LAFQA, 2003) indican una disminución a partir de 1997 de las concentraciones de arsénico y plomo en el aire de la zona habitacional Morales. Esta reducción fue una consecuencia del programa de control de emisiones de gases y partículas al ambiente implementado a partir de ese año. El promedio trimestral de las concentraciones de plomo en aire, registradas a inicios de la década de 1990 fue de $3,8 \mu\text{g Pb}/\text{m}^3$, mientras que en el año 2001 fue de $0,5 \mu\text{g Pb}/\text{m}^3$, que es inferior al valor límite de $1,5 \mu\text{g Pb}/\text{m}^3$ señalado en la Norma Oficial Mexicana (NOM-026-SSA1-1993). El promedio anual de las concentraciones de arsénico en el aire a inicios de la década de 1990 fue de $1,6 \mu\text{gAs}/\text{m}^3$, mientras que en 1998 se redujo hasta $0,4 \mu\text{g As}/\text{m}^3$.

1.4 Estudio de indicadores biológicos

Díaz-Barriga et al. (1993) y Batres et al. (1995) obtuvieron, en 1989, que en la población infantil de Morales (donde se determinaron altas concentraciones de estos EPT en los suelos) los valores promedios de plomo en sangre y arsénico en orina indicaban un riesgo a la salud.

Diez años más tarde, en 1999, Calderón et al. (2001) determinaron plomo en sangre y arsénico en orina en niños de Morales y de una zona control denominada Martínez, ubicada a 7 km de la Planta en contra de la dirección predominante de los vientos y sus resultados se resumen de la siguiente manera:

- Plomo en sangre: Los valores promedio de plomo en sangre en los niños de Morales ($8,9 \mu\text{g Pb}/\text{dLsangre}$) fueron inferiores a los mostrados a inicios de la década de 1990 ($15,3 \mu\text{g Pb}/\text{dLsangre}$); y quedan por debajo del límite recomendado por organizaciones internacionales ($10 \mu\text{g Pb}/\text{dLsangre}$). Concentraciones de plomo en sangre inferiores a los $10 \mu\text{g Pb}/\text{dLsangre}$ indican que no hay afectaciones a la salud.

Cabe señalar que el valor promedio de plomo en sangre en Morales fue menor que el obtenido en los niños de la Zona Control ($9,73 \mu\text{g Pb}/\text{dLsangre}$), lo que parece indicar por un lado que existe una fuente adicional de plomo, probablemente relacionada con la ingesta de alimentos cocinados en olla de barro vidriado (LAFQA, 2003) y por otro lado, que el plomo en los suelos contaminados de Morales está en formas químicas poco biodisponibles.

- Arsénico en orina: El valor promedio de arsénico en orina en niños de Morales fue de $62,91 \mu\text{g As}/\text{g}_{\text{creatinina}}$, lo que implica una disminución del 67 % con respecto al valor de la media geométrica indicado por Díaz-Barriga en 1989, que era de $191,1 \mu\text{g As}/\text{g}_{\text{creatinina}}$ (Díaz-Barriga et al. 1993). El valor promedio de arsénico en orina en los niños de la zona de Morales fue superior al obtenido en los niños de la zona control ($40,28 \mu\text{g As}/\text{g}_{\text{creatinina}}$). Es importante destacar que en Morales se encontraron algunos valores extremos con máximos de hasta $186,21 \mu\text{g As}/\text{g}_{\text{creatinina}}$, lo

que indica que en los suelos de Morales hay sitios donde la biodisponibilidad del arsénico es alta.

Considerando que no se han encontrado valores límites de concentración de arsénico en orina que indiquen afectaciones a la salud (Wyatt et al. 1998) es necesario aplicar modelos de riesgo para valorar si la contaminación ambiental de arsénico en Morales representa un riesgo a la salud.

Especialistas de la UNAM (LAFQA, 2003) identificaron al suelo contaminado como la principal fuente de arsénico y plomo para los habitantes de Morales, mientras que las evidencias señalaron que el aire es una ruta de exposición secundaria. Así mismo, estos autores indican que la ingesta de alimentos es una ruta importante en el caso del plomo; así como lo es la ingesta de agua, para el caso del arsénico. En este estudio se señala que el arsénico en el agua subterránea (10 – 20 $\mu\text{g/L}$), utilizada como fuente de abastecimiento para la población, es de origen natural, lo que coincide con lo mostrado en otros estudios (Díaz-Barriga et al. 1993; Carrillo et al. 2002).

2. MARCO TEÓRICO: FUNDAMENTOS EN LA EVALUACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS CON EPT

2.1 Generalidades

Actualmente, el desarrollo de nuevas tecnologías depende de los elementos que se obtienen por actividades minero-metalúrgicas o del reciclaje de otros materiales, ya que muchos de los componentes de los nuevos equipos (computadoras, instrumentos analíticos, teléfonos celulares, entre otros) están fabricados con metales como el hierro, cobre, cadmio, oro, plomo, plata y otros elementos como el silicio. Las industrias especializadas en el proceso de metales (siderurgias y metalúrgicas) pueden emitir partículas de dimensiones micrométricas, que son fácilmente transportables por el viento a grandes distancias hasta llegar al suelo y/o a cuerpos de agua y causar problemas en la salud de poblaciones (Volke et al. 2005).

La remoción de minerales, el proceso y la extracción de metales puede causar daños ambientales y, en casos extremos, degradar de modo irreversible el ecosistema; por ejemplo, se pueden dañar suelos de cultivo, favorecer la erosión y contaminar cuerpos de agua con sales solubles de EPT, directamente o a través del suelo.

2.2 El suelo como medio amortiguador

Es necesario puntualizar que el suelo constituye un recurso natural de gran importancia, que desempeña funciones en la superficie terrestre como reactor natural y hábitat de organismos, así como soporte de infraestructura y fuente de materiales no renovables (Sposito, 1989). La formación del suelo es un proceso lento que se inicia con fenómenos físicos de desintegración de las rocas causados por los cambios de temperatura, la lluvia y el aire, es decir, se forma a partir del material parental, por lo que no hay suelos “iguales” y son como la “huella digital geológica” del sitio al que pertenecen. En consecuencia, muestran cambios considerables de un lugar a otro, ya que su composición química y su estructura física en un lugar dado, están determinadas por el tipo de material geológico (roca madre) del que se origina, por el clima, por la cubierta vegetal, por la cantidad de tiempo en que ha actuado la meteorización, por la topografía y por los cambios artificiales resultantes de las actividades humanas (SEMARNAT, 2003).

El suelo es un material heterogéneo donde coexisten los tres estados de la materia; y está compuesto por partículas minerales, materia orgánica, agua, aire y organismos vivos. El suelo realiza funciones esenciales para la vida, como la retención y purificación del agua, el control del clima, la protección del subsuelo y sustenta el crecimiento de plantas, microorganismos y seres vivos.

En el suelo hay elementos inorgánicos predominantes como son el silicio, aluminio, hierro, sodio, potasio, calcio, y magnesio. Junto a los elementos predominantes pueden coexistir una gran variedad de los denominados “elementos traza”. De los elementos traza que se pueden encontrar en los suelos de manera natural están los que son esenciales en la composición o funcionamiento de los organismos vivos (micronutrientes) como el cobre, zinc, cromo, selenio, níquel y cobalto. Sin embargo, los suelos pueden contener

elementos como el plomo, cadmio, mercurio y arsénico que son de naturaleza tóxica y no se les conoce alguna función biológica (SEMARNAT, 2003).

Las características del suelo están determinadas por la proporción de partículas de varios tamaños (textura). Estas partículas en los suelos se clasifican como arena, limo y arcilla. Las partículas de arena tienen diámetros entre 2 y 0,05 mm, las de limo entre 0,05 y 0,002 mm y las de arcilla son menores de 0,002 mm (USDA, 2006). Dentro de este grupo de partículas muy finas destacan los compuestos amorfos de oxi-hidróxidos de Fe, Ca, Mn y Al.

Las partículas de mayor tamaño como la arena y la grava, son en su mayor parte químicamente inactivas; pero las arcillas y los oxi-hidróxidos son muy activas y retienen el agua y los nutrimentos evitando su lixiviación, ya que los iones de la disolución e inclusive el agua, forman enlaces suficientemente fuertes para quedar retenidos (adsorción) pero pueden liberarse por diversos mecanismos. Estas partículas muy finas presentan cargas en su superficie, ya sea por sustituciones isomórficas o por reacciones de hidrólisis (carga variable), lo que explica el hecho de que funcionen eficientemente para purificar el agua e inmovilizar a diferentes tipos de contaminantes del suelo, ya sea por fenómenos de sorción o precipitación.

La parte orgánica del suelo está compuesta por microorganismos y residuos de animales y plantas que cuando se degradan forman un material negro, de baja densidad y muy reactivo conocido como humus. Las partículas coloidales orgánicas presentan por hidrólisis cargas en su superficie, de manera análoga a las arcillas, por lo que pueden intercambiar iones.

Las partículas finas orgánicas junto con las inorgánicas que presentan actividad química importante, imparten al suelo una gran capacidad amortiguadora de la acidez, por lo que los suelos presentan generalmente un intervalo de pH de 5 a 9 (SEMARNAT, 2003).

El componente líquido de los suelos, denominado disolución de poro, es agua que contiene minerales y gases en disolución, principalmente oxígeno y dióxido de carbono. La disolución del suelo es muy compleja y tiene importancia primordial al ser el medio por el que los nutrimentos son absorbidos por las raíces de las plantas. Desde el punto de vista ambiental, es el medio en el cual los contaminantes pueden estar disponibles para su movilización y transporte.

Las rutas de movimiento de contaminantes en el suelo son: a) transporte de la disolución libre y b) formación de gases o partículas finas que se mueven con el viento. Por lo tanto, los sólidos peligrosos representan riesgo cuando contienen compuestos solubles o coloides, que pueden moverse a través de los poros del suelo y subsuelo, o el tamaño de partícula es suficientemente pequeño para transportarse por viento o agua libre (SEMARNAT, 2003).

2.3 Contaminación de suelos

Entre los contaminantes del suelo los más frecuentemente liberados por la industria son los denominados EPT, a los cuales se asocian los elementos inorgánicos como los metales pesados, entre los que destaca el plomo, cadmio, cobre, zinc, etc.; y los elementos de frontera como el arsénico; que se caracterizan

por ser persistentes en el suelo, y que en función de su disponibilidad pueden ser tóxicos.

Un suelo se considera contaminado con EPT cuando sus características o funciones originales han sido alteradas de manera negativa, debido a la presencia de estos EPT. Sin embargo, en México y en otros países como Estados Unidos, Canadá, Holanda y Australia se considera que un suelo está potencialmente contaminado cuando las concentraciones de los EPT, en los suelos evaluados superan las Concentraciones Genéricas de Referencia (CGR) o a las Concentraciones de Fondo (CF) de la zona donde se ubican los suelos evaluados (SEMARNAT, 2003).

La CGR es la concentración límite de los EPT en los suelos que produce un riesgo aceptable y que se calcula con base en el riesgo ecológico o a la salud, considerando condiciones conservadoras: que los EPT en los suelos están 100 % disponibles (biodisponibles y geodisponibles), que los receptores son vulnerables y que los contaminantes ingresan a los receptores sin que existan barreras que lo impidan.

La CF es la concentración total de EPT que se encuentra en suelos ubicados en los alrededores de un sitio contaminado; cuya procedencia no está influenciada por las actividades del sitio o transporte de los EPT a partir del sitio contaminado (valores naturales).

La CGR y la CF están basadas en la determinación de la concentración total de los contaminantes, por lo que su principal función es servir de comparación para identificar los sitios afectados.

La concentración total de EPT en suelos no es la mejor indicadora del peligro potencial que pueden representar los EPT (Traina y Laparche, 1999; Aguilar et al. 2004). El que un suelo contenga una gran cantidad de algún EPT, no implica que represente un peligro para el ambiente y la población; ya que se requiere que estos EPT estén en formas disponibles, lo que depende de la solubilidad para que puedan lixiviarse y contaminar otros medios abióticos (geodisponibilidad) o para ser absorbidos por los organismos vivos incluyendo a los humanos (biodisponibilidad) (Gutiérrez et al. 2007).

La solubilidad de los EPT es determinante para valorar el peligro que puedan representar para el medio ambiente; depende básicamente de la acidez del suelo (pH), aunque también influye la cantidad de aire presente en los poros, la concentración y tipo de la fracción coloidal que es la químicamente activa, entre ellas las arcillas, oxi-hidróxidos y humus. En suelos ácidos (pH menor a 6) o con bajo nivel de aire (inundados) se favorece la formación de especies solubles de los denominados “metales pesados” que pueden ser sorbidas o estar en la disolución del suelo. En suelos alcalinos (pH mayor a 8), la solubilidad, y en consecuencia la movilidad, de los EPT denominados “metales pesados” es mínima. En cambio, los elementos de frontera como el arsénico y el selenio son más móviles en suelos alcalinos (pH alto) y tienden a ser poco solubles en medios ácidos (Romero et al. 2007; Van Herreweghe et al. 2002).

Los metales pueden existir en el agua de poro en sus varias formas, como especies cargadas o como complejos solubles. La retención de especies catiónicas

y aniónicas por el suelo es usualmente electrostática, siendo asociadas con sitios del suelo cargados negativamente y positivamente, respectivamente. En la mayoría de los suelos, de la carga total disponible, los sitios cargados negativamente son más abundantes que la carga positiva. Por lo que los metales que existen como especies catiónicas están propensos a asociarse con el suelo, y ser menos disponibles, mientras que la distribución de los metales aniónicos va generalmente hacia el agua de poro, para la mayoría de los sistemas suelo-agua, y consecuentemente son más disponibles.

De acuerdo a la Ecological Soil Screening Level Guidance (U.S. EPA, 2000), dentro de los contaminantes, los metales que típicamente existen como especies catiónicas son el aluminio, antimonio, bario, berilio, cadmio, cobalto, cobre, hierro, plomo, manganeso, níquel, plata y zinc; estos metales pueden acomplejarse con constituyentes inorgánicos del suelo como carbonatos, sulfatos, hidróxidos y sulfuros para formar precipitados o complejos. Tanto las reacciones de complejación como las de precipitación dependen del pH. Aunque estos metales puedan formar complejos con una carga neta negativa, bajo escenarios ambientalmente diferentes (pH de 4 a 8,5), pueden precipitar o existir como especies catiónicas. En cambio, el arsénico, cromo, selenio y vanadio se complejan con el oxígeno y existen típicamente como especies aniónicas, bajo diferentes escenarios ambientales (U.S. DDF, 2003).

2.4 Características de los EPT

Arsénico (As): El arsénico puede existir en diversas formas geoquímicas y físicas en un sitio contaminado de origen natural o antropogénico. Las formas de arsénico varían en su solubilidad y estabilidad geoquímica de tal manera que algunas de ellas probablemente no sean disponibles y de esta manera podrían representar sólo un menor riesgo para la salud (Rodríguez et al. 1999).

En medios acuosos (disolución del suelo), el arsénico existe como As (V), o como As (III), pero su distribución es dependiente de las condiciones físicas y químicas del medio (principalmente pH, potencial redox, temperatura y concentración) y la presencia de otros agentes orgánicos o inorgánicos. El As (III) es más tóxico que el As (V). Ambas especies de arsénico pueden formar precipitados con otros metales.

Los efectos para la salud humana con respecto a la ingestión de arsénico son la irritación gastrointestinal, lesiones vasculares, anemia y un grupo variado de enfermedades de la piel que incluye el cáncer de piel y cáncer de los órganos internos como pueden ser: vejiga, riñón, pulmón y hígado (Klaassen y Watkins, 2001).

Plomo (Pb): Las principales especies inorgánicas disueltas de plomo son el ion libre Pb^{2+} , complejos hidróxidos ($PbOH^+$, $Pb(OH)_2$) y en menor medida, complejos acuosos carbonato ($PbCO_3$, $Pb(CO_3)_2^{2-}$) y sulfato ($PbSO_4$, $Pb(SO_4)_2^{2-}$). Entre las formas minerales más abundantes de plomo están la galena PbS y la anglesita $PbSO_4$. En el suelo, el plomo como catión puede ser sorbido fuertemente por el humus, óxidos metálicos y arcillas, y puede formar tanto sulfuros y óxidos metálicos insolubles como complejos solubles a un pH alto.

En casos de exposición oral de plomo, la extensión y porcentaje de la absorción gastrointestinal están influenciados por los estados fisiológicos del individuo

expuesto y por las características fisicoquímicas del medio ingerido (tamaño de partícula, especiación, solubilidad). El plomo que logra ser absorbido se distribuye ampliamente en el plasma sanguíneo y en tejidos suaves, después de ello, se redistribuye, acumulándose en huesos. La absorción gastrointestinal del plomo es mayor en los niños que en los adultos. La intoxicación con plomo puede producir efectos cardiovasculares, hemáticos y neurológicos particularmente en niños. Los huesos son el depósito principal del plomo, sin embargo aún no hay suficiente información sobre los efectos del plomo en ellos y su mecanismo de acción. Los efectos renales se presentan con niveles de plomo relativamente altos en la sangre (Blake et al. 1983).

Cadmio (Cd): El cadmio es un metal tóxico, en medio acuoso tiene un comportamiento similar al zinc. El cadmio está presente en medio acuoso tanto como ion libre Cd^{2+} , como en complejos hidróxidos (CdOH^+ a $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$) al igual que el plomo y el zinc (Stumm y Morgan, 1996). En el equilibrio, el carbonato de cadmio parece limitar su concentración en aguas naturales. En el suelo, el cadmio catiónico se adsorbe moderadamente en óxidos metálicos y arcillas, y puede formar carbonatos y sulfuros insolubles. La toxicidad del cadmio puede estar asociada a su ingestión en cantidades relativamente altas, al consumir alimentos o suelos contaminados. Los principales efectos a largo plazo de la exposición crónica a cadmio son una enfermedad pulmonar obstructiva crónica, aunque también puede haber efectos sobre los sistemas cardiovascular y esquelético (Klaassen y Watkins, 2001).

Zinc (Zn): El zinc metálico no existe en la naturaleza, sólo se presenta en su estado divalente Zn (II) tanto en medio acuoso como sólido. El zinc es un elemento de transición y puede formar complejos con una gran variedad de quelantes orgánicos. La mayoría de los minerales contienen zinc en diferentes cantidades, pero el mineral portador de zinc más abundante en la naturaleza es la esfalerita ZnS , que es además la principal fuente de este metal para la industria minero-metalúrgica. Existen otras especies químicas con zinc, entre las cuales destacan: sulfato de zinc $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, cloruro de zinc ZnCl_2 , arsenito de zinc $\text{Zn}(\text{AsO}_2)_2$, acetato de zinc $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, nitrato de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, fosfato de zinc $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ y bromuro de zinc ZnBr_2 . Puesto que el zinc es omnipresente en el ambiente, por consecuencia se encuentra en casi todos los alimentos, agua y aire. La toxicidad por ingestión excesiva de zinc es rara, pero se han informado molestias gastrointestinales y diarrea después de ingestión de bebidas que permanecieron en latas galvanizadas, o por uso de utensilios galvanizados (OMS, 2001).

Cobre (Cu): El cobre se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza y es un elemento esencial. A diferencia del zinc, el cobre tiene cuatro estados de oxidación: cobre metálico Cu^0 , ion cuproso Cu(I) , ion cúprico Cu(II) y cobre trivalente Cu(III) . En ambientes acuosos el estado de oxidación más importante es el Cu(II) , aunque su abundancia depende de las condiciones fisicoquímicas del medio. A diferencia del plomo, arsénico, cadmio y zinc, el cobre se encuentra en la naturaleza en un gran número de especies minerales, donde destacan varias por su abundancia, la cual está asociada al ambiente geológico del sitio. En disoluciones acuosas, el cobre puede presentarse como Cu^{2+} o Cu^+ en condiciones ácidas y ligeramente ácidas, mientras en condiciones cercanas a la neutralidad su complejo $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ podría ser más abundante (Klaassen y Watkins, 2001).

2.5 Evaluación del riesgo

El riesgo puede ser a la salud humana y al ambiente en general (riesgo ecológico). El riesgo a la salud humana evalúa los efectos potenciales adversos a la salud, producto de la exposición a un material o residuo peligroso; mientras que el riesgo ecológico valora los efectos adversos causados por las actividades humanas al ambiente en general o, en forma especial, a un ecosistema (U.S. EPA, 1989), esto puede ser expresado del siguiente modo:

El riesgo (R) es una función del peligro (P) y de la vulnerabilidad (V):

$$R = f(P, V)$$

De acuerdo a Gutiérrez (1998), la peligrosidad de un compuesto o elemento depende de tres factores fundamentales:

- Naturaleza química. Este factor se refiere a dos características: la toxicidad que se debe a la presencia de especies químicas orgánicas o inorgánicas que dañan los organismos vivos y la reactividad que se refiere a la presencia de compuestos que bajo condiciones ambientales extremas, al entrar en contacto con agua, aire u otro material, libera energía, o compuestos peligrosos en cantidades suficientes para causar un daño.
- Cantidad. La dosis es determinante para que una sustancia represente un peligro para la vida y también para el medio físico (agua, aire y suelo), ya que los EPT para causar un daño deben superar la capacidad de amortiguamiento del suelo.
- Naturaleza física. Las propiedades físicas determinan la disponibilidad de una sustancia en el ambiente (geodisponibilidad). Sin embargo, una vez que los contaminantes han entrado en contacto con los organismos vivos, para que causen algún daño deben de estar en formas biodisponibles.

El término “vulnerabilidad” es utilizado para representar las características que determinan la susceptibilidad de un receptor a ser adversamente afectado por una carga contaminante. La vulnerabilidad es una propiedad relativa, ya que su evaluación se realiza considerando que es un proceso que varía de acuerdo a la actividad realizada (proceso dinámico) y en función de las medidas protectoras (proceso iterativo).

2.5.1 Riesgo a la salud humana

Entre las metodologías de mayor aceptación para evaluar el riesgo a la salud humana está la diseñada por la U.S. EPA (1989) y modificadas por el Departamento de Defensa de los Estados Unidos, U.S. DDF (2003). El riesgo a la salud humana considera dos escenarios: caso no cancerígeno y caso cancerígeno.

En el caso no cancerígeno se determina el índice de peligro (HQ), que es directamente proporcional a la ingesta de suelo contaminado (I), expresado como mg del suelo ingerido por el peso del individuo en kg por día, e inversamente proporcional a la dosis de referencia oral, que es un valor propio de cada EPT.

A continuación se muestra la fórmula:

$$HQ = \frac{I \times B}{RfD}$$

donde:

HQ: Índice de peligro (adimensional)

RfD: Dosis de referencia, (mg/kg-día)

I: Ingesta de suelos contaminados, (mg suelo/kg peso-día)

B: Biodisponibilidad

Cuando $HQ < 1$, la ingesta del elemento tóxico es inferior a la dosis de referencia y, por lo tanto, no se esperan efectos adversos en la salud, pero cuando $HQ \geq 1$ se considera que bajo las condiciones del modelo, hay posibilidad de que la ingestión de suelo contaminado con el EPT evaluado cause efectos adversos a la salud.

En el caso cancerígeno, se calcula el riesgo (R) que es directamente proporcional a la ingesta de suelo contaminado multiplicado por la pendiente de cáncer.

La posibilidad de que ocurra cáncer (riesgo = R), se expresa como probabilidad y se aceptan valores de $1,0E-04$, lo que significa que se acepta que una persona pueda contraer cáncer, producto de la exposición al peligro, en poblaciones de diez mil habitantes.

A continuación se muestra la ecuación:

$$R = (I \times B) \times SF$$

donde:

R: Riesgo (adimensional)

SF: Pendiente de cáncer ("Slope Factor"), (mg/kg-día)⁻¹

I: Ingesta de suelos contaminados, (mg suelo/kg peso-día)

B: Biodisponibilidad

En ambos casos el valor de I se obtiene con la siguiente ecuación:

$$I = \frac{CS \times IR \times CF \times FI \times EF \times ED}{BW \times AT}$$

donde:

CS: Concentración del EPT en suelos (mg/kg)

IR: Tasa de ingestión de suelos (mg-suelo/día)

CF: Factor de conversión (CF= $1,0E-06$), (adimensional)

FI: Factor de Ingesta (FI= 1,0), (adimensional)

EF: Frecuencia de la exposición (días/año)

ED: Duración de la exposición (años)

BW: Peso corporal expresado (kg)

AT: Tiempo promedio de exposición (años)

La introducción del concepto de biodisponibilidad en la evaluación del riesgo a la salud humana se basa en que los valores de toxicidad involucrados (dosis de referencia y pendiente de cáncer) han sido obtenidos en pruebas donde se han utilizado compuestos con EPT que están 100 % biodisponibles y en el suelo esta

biodisponibilidad puede variar desde 0 hasta el 100 % (U.S. EPA, 2000; Valberg et al. 1997).

El término biodisponibilidad se usa cuando se obtiene de experimentos “in vivo”. Sin embargo, cuando la biodisponibilidad se obtiene de experimentos “in vitro” se le conoce como “bioaccesibilidad” (Ruby et al. 1993, 1996, 1999).

2.5.2 Riesgo ecológico

El objetivo de la evaluación del riesgo ecológico (ERE) es definir y estimar la probabilidad y magnitud de posibles efectos adversos en plantas y animales de un determinado sitio por algún EPT en particular. Para poder realizar una ERE es preciso identificar: (A) el receptor ecológico o medio abiótico expuestos, (B) la concentración de EPT a la que está expuesto el receptor o medio abiótico identificado y (C) con base en la magnitud de esta concentración y datos de toxicidad determinar si los receptores ecológicos o medios abióticos están en riesgo.

En el mundo, la ERE ha sido enfocada a los siguientes receptores ecológicos:

Grupo I: Plantas “flora” e invertebrados “micro fauna” (absorción de EPT en suelos por contacto directo).

Grupo II: Vertebrados “macro fauna” (ingesta directa de suelos e ingestión de alimentos contaminados por haber estado en contacto con esos suelos contaminados).

Para organismos del Grupo I (Plantas e Invertebrados “micro fauna”), el cálculo de las CGR se basan en la selección de datos de toxicidad de EPT en suelos señalados en la literatura, considerando criterios estadísticos para proteger a un determinado porcentaje de la biota: Media Geométrica, Percentil 10 ó 25 de valores de toxicidad crónica o aguda mostrado en la literatura que pretenden proteger, respectivamente, al 50, 90 y 75 % de los organismos.

Para organismos del Grupo II (Vertebrados “macro fauna”), el cálculo de las CGR se basan en el cálculo del Índice de Peligro “HQ”; que se obtienen comparando la dosis de exposición del organismo evaluado con la dosis de referencia (dosis que no produce efectos negativos), la cual se estima a partir de los datos de toxicidad crónica señalada en la literatura especializada. En este caso es necesario considerar la biodisponibilidad de los contaminantes en el suelo evaluado.

2.5.3 Concepto de geodisponibilidad y biodisponibilidad

El principal problema ambiental de los suelos contaminados es que cuando la magnitud de la contaminación supera su capacidad de amortiguamiento, puede transformarse en un foco potencial de contaminación para los cuerpos de agua y la atmósfera local produciendo efectos negativos en los mismos o en los organismos que interaccionan en estos medios.

Sin embargo, para que los EPT en los suelos contaminados representen un riesgo ecológico o a la salud humana es necesario que se encuentren en forma

disponible, es decir, la fracción o porcentaje de la concentración total que puede liberarse y se divide en geodisponible y biodisponible.

Geodisponible es la fracción de la concentración total de un contaminante en el suelo evaluado, que está disponible a moverse para contaminar medios abióticos (NOM 147, 2007).

Biodisponible es la fracción de la concentración total de un contaminante en el suelo evaluado, que está disponible para ser absorbida por los seres vivos (Ruby et al. 1993).

La toxicidad de los EPT depende de la biodisponibilidad de éstos, la que a su vez está determinada por la geodisponibilidad de las fases sólidas a las que están asociadas los EPT.

La Geodisponibilidad de los EPT en los suelos es un proceso de dos etapas:

- A) Ocurren fenómenos geoquímicos que inmovilizan a los EPT en la matriz del suelo o bien que los liberan a la disolución de poro.
- B) Transporte de los EPT solubles de la disolución de poro o en forma particulada (coloides y nanopartículas).

Para determinar la geodisponibilidad se han propuesto pruebas de extracción estandarizadas. Entre ellas destacan: a) Procedimiento de Lixiviación para Caracterizar la Toxicidad (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP: U.S. EPA (1992) Method 1311), b) Procedimiento de Lixiviación mediante Precipitación Sintética (Synthetic Precipitation Leaching Procedure, SPLP: U.S. EPA (1994) Method 1312) y c) Método de prueba estándar para la extracción por agitación de desecho sólido con agua (Standard test method for shake extraction of solid waste with water, ASTM D3987 – 85 (1992)). Estas pruebas han sido diseñadas para valorar la movilidad de los EPT en suelos.

El método de la U.S. EPA 1311 (que equivale a la prueba normada en México: NOM-053-ECOL-1993) fue diseñado para simular escenarios donde los residuos entran en contacto con ácidos orgánicos provenientes de un relleno sanitario. La prueba utiliza ácido acético glacial como extractante a $\text{pH} = 4,93 \pm 0,05$. Esta prueba produce resultados poco confiables en suelos contaminados con EPT, ya que al utilizar ácidos orgánicos (ácido acético) por un lado sobrevalora la disponibilidad de elementos como el plomo y por otro lado subvalora la disponibilidad de otros elementos como el arsénico. El método 1312 utiliza como extractante una disolución de ácido sulfúrico / ácido nítrico a un pH de 4,2 ó 5,0. Este método intenta simular el comportamiento bajo escenarios de contacto de los suelos contaminados con lluvias ácidas. El método ASTM D3987 – 85 utiliza como extractante agua en equilibrio con la atmósfera. Este método pretende que el pH final del extractante refleje la interacción del mismo con la capacidad amortiguadora del suelo contaminado, que representa el escenario bajo el cual los residuos o suelos contaminados entran en contacto con agua de lluvia.

La biodisponibilidad de los EPT, además de las etapas de liberación y transporte, depende de que éstos entren en contacto con los organismos vivos e ingresen a los mismos, para lo cual deben vencer las barreras fisiológicas. La valoración de la biodisponibilidad es un proceso complejo y dinámico ya que la población

humana puede absorber EPT del suelo por contacto directo, por ingesta de suelos contaminados o por inhalación de partículas suspendidas en el aire atmosférico.

La fracción biodisponible se determina en experimentos utilizando animales o plantas “in vivo”, lo que requiere de grandes inversiones de tiempo y dinero (Basta et al. 2000; U.S. DDF, 2003); por lo que se ha desarrollado el método “in vitro” para determinar la biodisponibilidad.

La bioaccesibilidad consiste en determinar la disponibilidad de los EPT en extractos que simulen los jugos gastrointestinales de humanos. Aunque el método “in vitro” se ha enfocado primordialmente sobre la determinación de la biodisponibilidad oral de arsénico y plomo, los resultados de la prueba pueden ser extrapolados para otros metales (U.S. DDF, 2003). La fracción de la concentración total de plomo, arsénico u otro elemento que se disuelve en el estómago e intestino representa la fracción bioaccesible, es decir que está disponible para la absorción (Ruby et al. 1999). Es importante enfatizar que los metales se disponibilizan en el estómago, pero la absorción ocurre preferentemente en el intestino.

Se han propuesto varios métodos para determinar la bioaccesibilidad (Ruby et al. 1993; 1996; 1999; Rodríguez et al. 1999; Hamel et al. 1998; Oomen et al. 2002; Drexler y Brattin, 2007). Se ha encontrado una correlación positiva alta entre la bioaccesibilidad de plomo en la fase gástrica y la biodisponibilidad determinada “in vivo” (Ruby et al. 1996; 1999; U.S. DDF, 2003; Drexler, 2007). En la correlación encontrada en las investigaciones de Ruby et al. (1996) se observa que los valores de bioaccesibilidad en la fase gástrica son de 10 a 15 veces menores a los datos de biodisponibilidad determinados “in vivo” (figura 5).

Sin embargo, y aunque la correlación entre bioaccesibilidad de plomo en la fase intestinal y los datos de biodisponibilidad (“in vivo”) sea menor ($r^2 = 0.76$), estos valores son más similares entre sí, por lo que se considera que la bioaccesibilidad de la fase intestinal es la que mejor predice la biodisponibilidad del plomo.

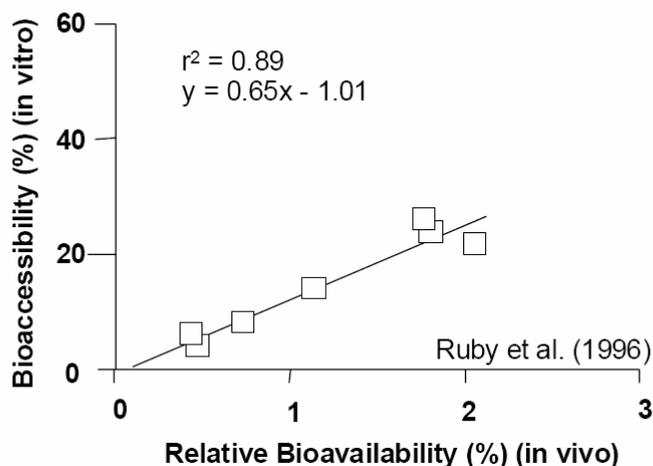


Figura 5. Correlación entre la bioaccesibilidad (método “in vitro” PBET) y biodisponibilidad (pruebas “in vivo”) de plomo en suelos y residuos mineros (fuente: U.S. DDF, 2003)

2.6 Valoración del riesgo y contaminación de suelos de acuerdo a la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004

En marzo de 2007 fue publicada en el Diario Oficial la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio.

Esta Norma Oficial Mexicana establece diferentes alternativas para determinar la concentración objetivo a la cual se debe remediar un suelo. Estas opciones incluyen las concentraciones totales de referencia, la determinación de concentraciones de fondo del suelo, el cálculo de concentraciones específicas conforme a las características propias del sitio y de concentraciones basadas en la biodisponibilidad y geodisponibilidad de los contaminantes.

La NOM-147 señala que para identificar y delimitar los suelos contaminados hay que determinar las concentraciones totales de EPT en el suelo evaluado y éstas se comparan con los valores de referencia que pueden ser: (i) los valores genéricos de referencia indicados en esta misma norma o (ii) los valores de fondo naturales de la zona de estudio.

Una vez identificados los sitios contaminados se procede a determinar las concentraciones específicas de remediación, para lo cual se necesitan obtener datos para valorar el riesgo potencial al ambiente o a la salud en los sitios donde se superó el valor de referencia.

2.6.1 Valores genéricos de referencia

Valor genérico de referencia es la concentración límite de los EPT en los suelos que produce un riesgo aceptable que se calculan con base en el riesgo ecológico o a la salud, considerando condiciones conservadoras:

- Los EPT en los suelos están 100 % disponibles (biodisponibles, bioaccesibles, geodisponibles).
- Se considera que los receptores son vulnerables y que los contaminantes ingresan a los receptores sin que hayan barreras que lo impidan.

Las concentraciones genéricas de referencia señaladas en la NOM-147 (Cuadro 3) fueron tomadas de la Región 9 de la U.S. EPA (Preliminary Remediation Goals) (2002).

Cuadro 3. Concentraciones de referencia totales por tipo de uso de suelo, establecidas en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

Contaminante	Uso agrícola/residencial (mg/kg)	Uso industrial (mg/kg)
Arsénico	22	260
Bario	5400	67000
Berilio	150	1900
Cadmio	37	450
Cromo Hexavalente	280	510
Mercurio	23	310
Níquel (Sales solubles)	1600	20000
Plata	390	5 100
Plomo	400	800
Selenio	390	5100
Talio	5,2	67
Vanadio	78	1000

2.6.2 Valores de fondo

La U.S. EPA (1995) define que “Valor de Fondo” (background concentration) es la concentración total de EPT cuya procedencia no está influenciada por las actividades del sitio o transporte de los EPT a partir del sitio contaminado. Estos valores pueden ser regionales o locales.

De acuerdo a la NOM 147, se deben tomar muestras simples y la profundidad del muestreo debe de ser 0 a 5 cm a partir de la superficie. Para la selección de los sitios de muestreo se debe tomar en cuenta lo siguiente:

- a) La geología del sitio: para que los valores reflejen la composición de la roca madre.
- b) La topografía del sitio: si es irregular se debe evitar muestrear en zonas bajas como canales, arroyos o trincheras.
- c) La localización del sitio: en caso de ubicarse en algún arroyo, las muestras de fondo deben ser tomadas aguas arriba del mismo.
- d) La historia del sitio: se seccionarán los sitios donde los suelos no han sido afectados. En caso de que alrededor del sitio evaluado existan otras posibles fuentes de contaminación antropogénica, los sitios correspondientes a esa contaminación deben ser evitados para el muestreo de fondo.

2.6.3 Concentraciones específicas de remediación

En los suelos donde exista población humana expuesta, las concentraciones de remediación se calculan con base en evaluaciones de riesgo a la salud humana de

acuerdo a la metodología descrita en la sección 2.5.1 del presente trabajo. Sin embargo, en la NOM-147 se plantea que cuando el suelo evaluado está contaminado con plomo, en sustitución del riesgo a la salud, la determinación de la concentración específica de remediación (límite de remediación) se puede realizar a través de la evaluación de la bioaccesibilidad y utilizando la siguiente fórmula:

$$CE_T = \frac{CR_T}{BA}$$

donde:

CE_T = concentración específica con base en riesgo a la salud

CR_T = concentración de referencia total (Cuadro 3)

BA = bioaccesibilidad

La bioaccesibilidad se determina utilizando la metodología descrita en el Apéndice Normativo “C” de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004; que en síntesis consiste en determinar la concentración de plomo extraído en una fase que simula las condiciones estomacales (pH =1,5), con una disolución preparada con HCl y glicina en presencia de oxígeno y a una temperatura de reacción de 37 °C, el valor de bioaccesibilidad se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Valor de la bioaccesibilidad} = \frac{[\text{Concentración del extracto in vitro, mg/L} \times 0,1 \text{ L}]}{[\text{Concentración en sólido, mg/kg} \times 0,001 \text{ kg}]}$$

Sin embargo, se han reportado métodos “in vitro” más completos como el diseñado por Ruby et al. (1993, 1996) que se denomina Método de Extracción Basado Fisiológicamente (PBET), para predecir la biodisponibilidad de los EPT en el suelo. Este método incorpora los parámetros gastrointestinales incluyendo el pH, composición química, temperatura y tiempo de residencia tanto en el estómago (que es donde se disponibilizan los elementos) como en el intestino (que es donde se absorben).

Cuando no hay población humana expuesta, se puede llevar a cabo una evaluación de riesgo ecológico para aquellos elementos que contaminan el suelo de acuerdo a lo descrito en la sección 2.5.2 de este trabajo. Sin embargo, la NOM-147 señala que el riesgo ecológico se puede valorar a través de la concentración soluble (concentración geodisponible).

De acuerdo al texto de la NOM-147, “estas concentraciones solubles tienen como fundamento científico el que la fracción geodisponible, que en este documento se le denomina “soluble”, corresponde a iones solubles y/o partículas de tamaño pequeño (<0,45 micrómetros), que pueden moverse a través de los poros del suelo y subsuelo, y representar un riesgo potencial para los cuerpos de agua y por lo tanto al medio ambiente”.

En el caso en que las concentraciones solubles del suelo estudiado superen las concentraciones de referencia solubles de la NOM-147 (Cuadro 4) más las concentraciones solubles de fondo se asume que existe un riesgo ecológico, este puede ser esquematizado del siguiente modo:

$$CE_s = CR_s + CF_s$$

donde:

CE_s = concentración específica con base en la fracción soluble. Cuando esta concentración supera la concentración soluble del suelo evaluado, se asume que existe un riesgo ecológico.

CR_s = concentración de referencia soluble señalada en el cuadro 4

CF_s = concentración soluble en las muestras de fondo

La concentración soluble se determina de acuerdo a la metodología descrita en el apéndice normativo “B” de la NOM-147, que en síntesis consiste en determinar la concentración de los contaminantes en extractos obtenidos a través de suspensiones de las muestras sólidas homogenizadas con agua en equilibrio con la atmósfera (relación sólido:agua 1 g:20 mL); las cuales se agitan durante 18 horas y se filtran con membrana de 0,45 µm; de tal manera que se determinan tanto los iones solubles como las partículas finas de diámetro inferior a 0,45 µm, que estarían disponibles para su movilización y transporte para contaminar otros medios abióticos.

Cuadro 4. Concentraciones de referencia solubles (CRS), establecidas en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

Contaminante	Concentración (mg/L)
Arsénico	0,500
Bario	10,000
Berilio	0,122
Cadmio	0,100
Mercurio	0,020
Níquel	1,100
Plata	0,500
Plomo	0,500
Selenio	0,100
Talio	0,020
Vanadio	0,160

3. METODOLOGÍA

3.1. Muestreo

3.1.1 Muestras de suelos contaminados

En la zona habitacional Morales, donde mediante un muestreo intenso (81 muestras de suelos superficiales y 29 muestras en perfiles de 100 cm de profundidad) se señalaron los sitios donde existe un riesgo potencial a la salud y que requieren estudios más especializados (ver sección 1.3.5 del presente trabajo), se recolectaron un total de 5 muestras compuestas de suelos superficiales de 0 a 5 cm de profundidad (M1–M5) de aproximadamente dos kilogramos cada una, cubriendo un área de 30 ha. Cada muestra compuesta se formó con 5 muestras simples tomadas en tresbolillo en una superficie de aproximadamente 0,5 ha (figura 6).

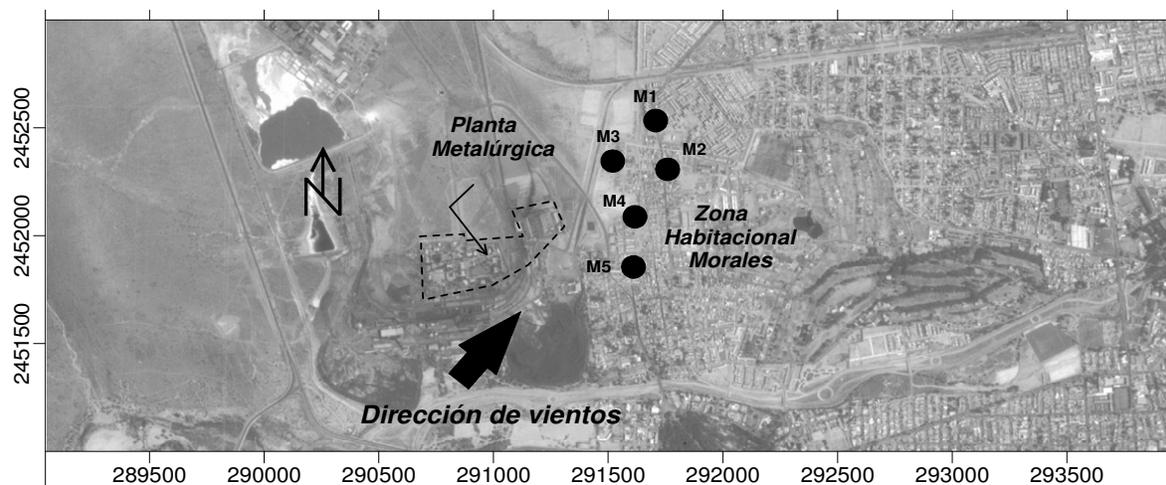


Figura 6: Localización de las 5 muestras compuestas (M1 – M5).

3.1.2 Muestras para determinar valores de fondo

Para obtener los valores de fondo de la región se muestrearon suelos ubicados aproximadamente a 20 km al Este y Norte del sitio de estudio para garantizar que no hay influencia de la zona contaminada por la planta metalúrgica. Siguiendo los criterios señalados en la NOM-147 las muestras fueron simples y superficiales.

3.2 Análisis de laboratorio

Las pruebas y análisis químicos se realizaron en el Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente de la Universidad Nacional Autónoma de México – LAFQA, UNAM, con excepción de las pruebas de bioaccesibilidad, que se realizaron en el Laboratorio de Geoquímica y Geomicrobiología Ambiental del Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Los

análisis de Difracción de Rayos X se realizaron en el Instituto de Geología y los de Microscopía Electrónica de Barrido en la Facultad de Química (FQ-USAI).

Las muestras fueron secadas a temperatura ambiente, se homogenizaron, cuartearon y fueron tamizadas para separar la fracción del suelo menor a 2 mm y eliminar los materiales gruesos.

El control de calidad de los datos analíticos se verificó a través de la precisión, la exactitud y blancos.

La precisión de los datos generados se evaluó analizando muestras por duplicado y triplicado, se realizó una comparación de los resultados originales con los duplicados y triplicados. La comparación mostró una DPR (Diferencia Porcentual Relativa) menor al 20 %, que es el valor límite para datos aceptables de acuerdo a la EMA (Acreditación No. FRA-156-021/02)(en el cuadro 5 se muestran las DPR para las concentraciones totales).

Cuadro 5. Concentraciones de las muestras originales y duplicados (mg/kg) con sus DPR.

Elem	M1A	M1B	DPR (%)	M2A	M2B	DPR (%)	M3A	M3B	DPR (%)	M4A	M4B	DPR (%)	M5A	M5B	DPR (%)
As	213,2	214,5	0,6	238,9	241,2	1,0	1166,9	1149,0	1,5	673,5	684,5	1,6	616,81	611,78	0,82
Cd	26,5	26,9	1,5	25,5	25,9	1,8	111,1	109,7	1,3	51,7	52,9	2,1	42,505	41,957	1,30
Cu	381,9	378,6	0,9	413,7	422,8	2,2	917,9	906,8	1,2	848,2	855,7	0,9	531,5	518,9	2,40
Pb	571,3	578,4	1,2	550,9	560,7	1,8	2539,8	2524,1	0,6	1009,3	1036,4	2,7	789,78	786,22	0,45
Zn	302,8	307,8	1,6	283,1	288,3	1,8	833,4	822,7	1,3	527,6	541,2	2,5	388,54	389,57	0,26

La exactitud de los análisis se estimó mediante la comparación de las concentraciones obtenidas en laboratorio de un material de referencia (Standard Reference Material 2710, Montana Soil, Highly Elevated Trace Element Concentrations) (NIST, 2002) con las concentraciones de elementos certificados de este material de referencia señaladas en el Certificado. En el cuadro 6 se muestra la comparación de las concentraciones totales del material de referencia y su porcentaje de recuperación.

Cuadro 6. Concentraciones del material de referencia y su % de recuperación.

Elemento	Std Soil 2710 (mg/kg)	Std Soil 2710 Certificado (mg/kg)	Recuperación (%)
As	649,1	626	103,62
Cd	26,5	21,8	119,54
Cu	3351,5	2950	113,61
Pb	6365	5532	115,05
Zn	7311,8	6952	105,17

3.2.1 Parámetros generales

El pH de las muestras homogenizadas se determinó en una suspensión (relación sólido:líquido de 1:5), utilizando un potenciómetro Beckman modelo Φ 720 y siguiendo el procedimiento descrito en el método 9045C de la U.S. EPA (1995). La conductividad eléctrica se determinó en una suspensión (relación sólido:líquido de 1:5), utilizando un conductímetro Corning 441 y siguiendo el procedimiento descrito en el método SSA Book No. 5 parte III (1996). El contenido de materia orgánica se determinó a través del contenido de carbono orgánico mediante el método de Walkley y Black (Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000), que se basa en la extracción de carbono orgánico del suelo por medio de una disolución de dicromato de potasio y el calor de reacción que se genera al mezclarla con ácido sulfúrico concentrado. La textura fue determinada de acuerdo al método del hidrómetro de Boyoucos (Boyoucos, 1962) y se corroboró con el método de la pipeta. La Capacidad de intercambio catiónico se determinó por el método de extracción con acetato de amonio y sodio, usando sodio como ion índice (Hesse, 1971).

En el apéndice (incisos del A al E) se pueden observar con detalle los métodos y técnicas utilizados para determinar los parámetros generales.

3.2.2 Concentraciones totales y solubles de EPT

La concentración total y soluble de EPT se determinó en las muestras generales de suelo (suelo tamizado < 2 mm y molido). Sin embargo, para valorar la influencia del tamaño de partícula en la concentración total de EPT, éstas también se determinaron en muestras de suelo donde se concentraron las partículas más finas tamizando las muestras: (i) partículas inferiores a 0,25 mm y (ii) partículas inferiores a 0,038 mm.

Para determinar la concentración total de los EPT, las muestras de suelo fueron digeridas con ácido nítrico en horno de microondas siguiendo el procedimiento general descrito en el método 3051 de la U.S. EPA (1994). Para determinar las concentraciones solubles de los EPT se siguió el procedimiento descrito en la NOM-147 (2005) que consiste en preparar suspensiones de suelo con agua en equilibrio con la atmósfera (relación sólido:agua igual a 1:20) que se agitan durante 18 horas. Las suspensiones se centrifugan y filtran con membrana de 0,45 μm . Las concentraciones totales y solubles se determinaron utilizando la técnica de Espectroscopia de Emisión Atómica Inductivamente Acoplada a Plasma (ICP-AES), de acuerdo al método EPA 6010B (1996).

En el apéndice (incisos del F al I) se puede observar con detalle los métodos y técnicas utilizados para determinar las concentraciones totales y solubles.

3.2.3 Concentración bioaccesible de EPT

Para predecir la biodisponibilidad de los EPT en las muestras de suelo de la zona habitacional Morales se utilizó el método de extracción “in vitro” denominado

Método de Extracción Basado Fisiológicamente (PBET), el cual fue diseñado por Ruby et al. (1993, 1996) debido a que este método incorpora los parámetros gastrointestinales incluyendo el pH, composición química, temperatura y tiempo de residencia tanto en el estómago (que es donde se disponibilizan los elementos) como en el intestino (que es donde se absorben).

La aplicación de este método requiere un equipo que consiste de compartimentos que semejan el tracto gástrico y el intestinal, bajo condiciones de atmósfera y temperatura similares a las del cuerpo humano (figura 7).

La atmósfera inerte es asegurada por el burbujeo constante de argón de alta pureza en el medio, mientras que la temperatura (37 °C) se mantiene a través de un baño de agua con temperatura controlada por termostatos.

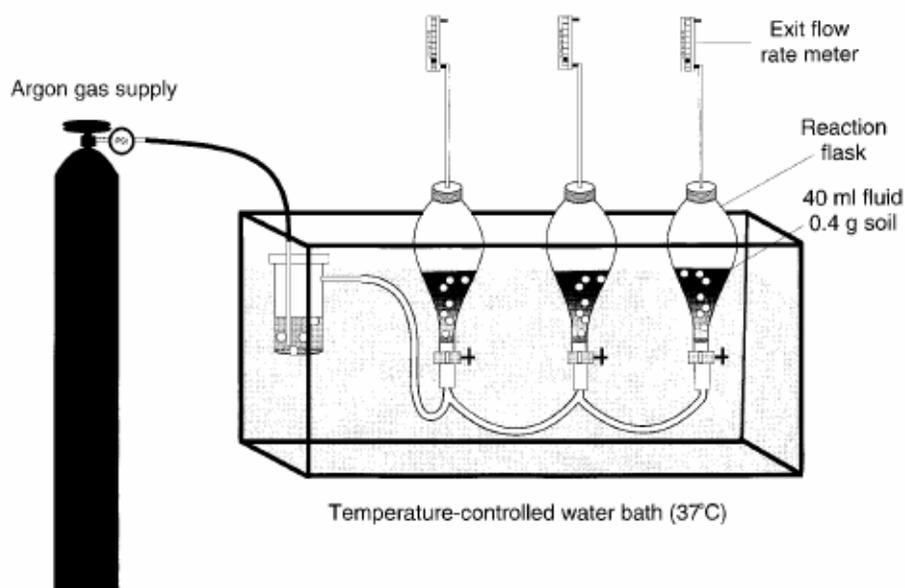


Figura 7. Imagen del dispositivo experimental utilizado para la determinación de la bioaccesibilidad de EPT contenidos en muestras de suelo utilizando el Método de Extracción Basado Fisiológicamente (PBET) (fuente: Ruby et al. 1996).

Procedimiento experimental:

- 1) La disolución gástrica se prepara ajustando 1 L de agua desionizada a pH=1,3 con HCl 12 N. Se añade 1,25 g de pepsina, 0,5 g de citrato de sodio, 0,5 g de ácido málico, 420 μL de ácido láctico y 500 μL de ácido acético.
- 2) 0,5 g del suelo a analizar, secado en el horno (<40 °C) y tamizado a <250 μm , se mezclan con 50 mL de la disolución gástrica en un embudo de separación de polietileno de 250 mL. El embudo de separación se sumerge hasta la mitad en un baño de agua controlado a 37 °C. La mezcla reposa durante 10 min sin agitación y se agregan 200 μL de decanol (agente antiespumante). Se introduce argón de alta pureza a través del embudo de reacción con un flujo de 1 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, para asegurar la agitación de la mezcla bajo una atmósfera inerte.

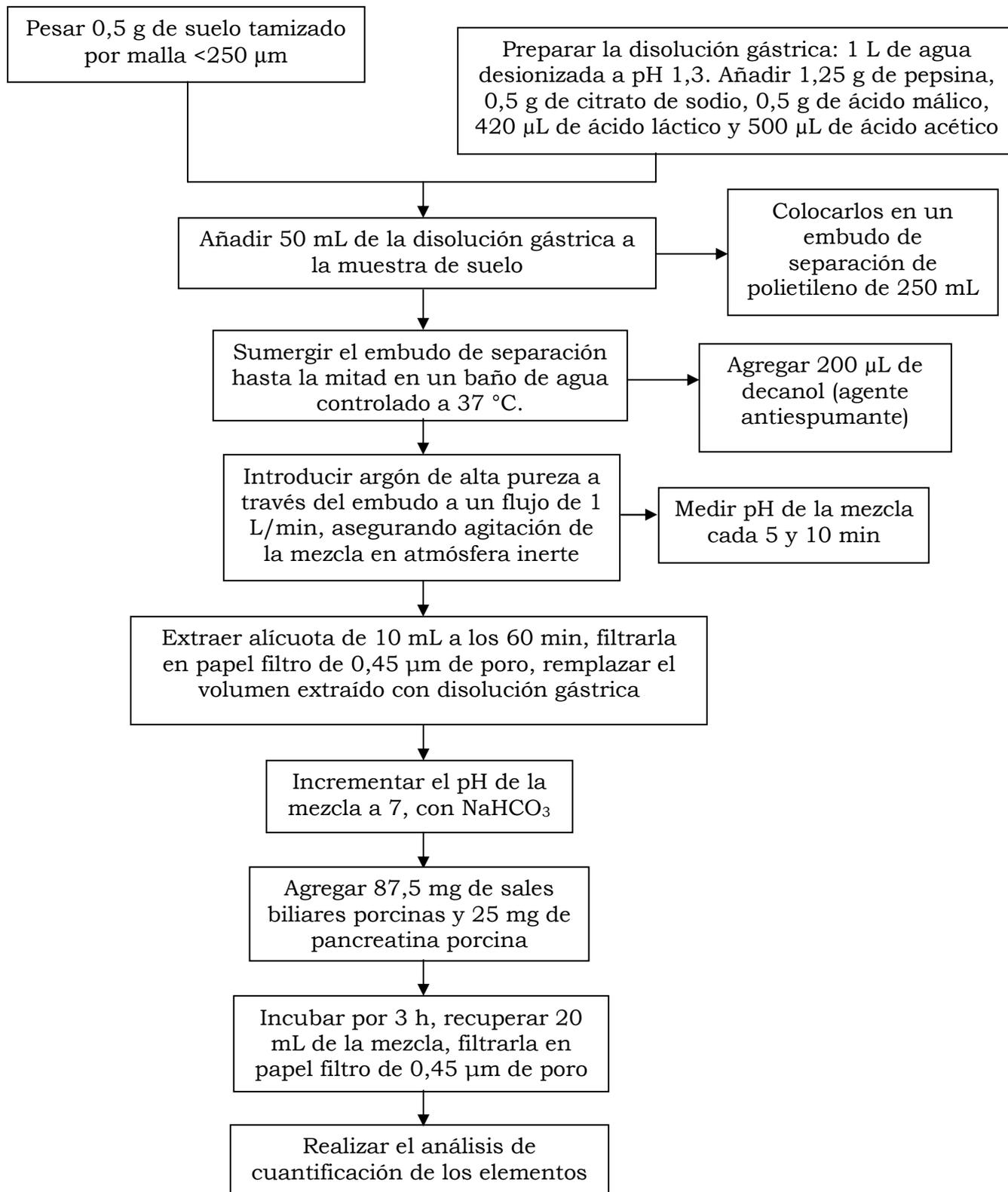
- 3) Se mide el pH de la mezcla después de 5 min de haber iniciado la agitación en presencia de argón y posteriormente cada 10 min. En caso de ser necesario, se ajusta el valor del pH a 1,3 mediante la adición de HCl 12 N.
- 4) Se extraen 10 mL de una muestra de la pulpa a los 60 min de iniciada la prueba. Se filtra mediante un papel filtro cualitativo (0,45 μm de poro), remplazando el volumen extraído de la muestra con disolución gástrica fresca para mantener un volumen constante de 50 mL en el reactor y mantener la relación sólido/líquido. El papel filtro se enjuaga también con disolución gástrica fresca para recuperar el sólido. La muestra, obtenida como filtrado, se afora a 10 mL con agua desionizada y se etiqueta como fase gástrica para posterior análisis. Se agregan 200 μL de ácido nítrico concentrado para conservar los metales del filtrado.
- 5) Una vez realizado el paso 4, se incrementa el pH de la pulpa a un valor de 7, agregando una disolución saturada de NaHCO_3 . Enseguida, se agregan 87,5 mg de sales biliares porcinas y 25 mg de pancreatina porcina para iniciar la fase intestinal, también bajo flujo por argón.
- 6) Después de 3 h de incubación “intestinal”, se recuperan 20 mL de muestra de la pulpa. Se filtra la muestra en un papel filtro cualitativo (0,45 μm de poro). De la disolución “intestinal” filtrada se separan 10 mL, a los cuales se les agregan 200 μL de ácido nítrico concentrado, se aforan a 15 mL con agua desionizada y se etiquetan como fase intestinal para posterior análisis. Al resto se le etiqueta como no tratado.

En la figura 8 se puede observar la fotografía del equipo utilizado en este estudio, y en la figura 9 el esquema metodológico.



Figura 8. Imagen del dispositivo experimental utilizado para la determinación de la bioaccesibilidad de EPT contenidos en muestras de suelo utilizando el Método de Extracción Basado Fisiológicamente (PBET).

Figura 9. Diagrama de flujo para determinar la bioaccesibilidad de los EPT mediante el método PBET.



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Parámetros generales

En los cuadros 7 y 8 se muestran los análisis físicos y químicos como pH, conductividad, porcentaje de materia orgánica (MO), Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) y textura de las muestras que se utilizaron para determinar los valores de fondo y de las muestras de suelos contaminados de la zona habitacional Morales.

Cuadro 7. pH, conductividad eléctrica (CE), materia orgánica (MO) y clasificación textural de las muestras de suelo de fondo.

Muestra	pH	CE ($\mu\text{S/cm}$)	MO (%)	Clasificación textural
F1	8,7	168,8	2,0	Franco
F2	8,6	98,3	2,0	Franco arcilloso
F3	8,4	118,4	1,5	Franco arcilloso
F4	8,6	102,7	2,2	Franco arcilloso
F5	7,9	2240,0	1,6	Franco limoso
F6	8,6	127,0	1,9	Franco arcilloso
F7	8,8	109,4	1,5	Franco arcilloso
F8	8,5	176,7	2,3	Franco
F9	8,0	2270,0	1,0	Franco arcilloso
F10	8,1	251,0	2,5	Franco arcilloso
F11	7,8	136,2	2,1	Arcilloso
F12	8,7	99,9	1,8	Franco arenoso
F13	8,5	170,6	0,4	Franco arcilloso
F14	7,9	137,9	1,5	Arcilloso
F15	6,6	395,0	1,3	Franco
F16	6,5	85,2	0,3	Franco arenoso
F17	7,5	162,0	1,7	Franco arcillo arenoso
F18	6,5	884,5	1,5	Arcilloso
F19	8,8	148,4	1,3	Franco arcillo arenoso
F20	8,2	193,3	2,5	Franco arcillo arenoso

Cuadro 8. pH, conductividad eléctrica (CE), materia orgánica (MO), capacidad de intercambio catiónico (CIC) y textura de las muestras de suelo de la zona habitacional Morales.

Muestra	pH	CE ($\mu\text{S/cm}$)	MO (%)	CIC (meq/100 g suelo)	arcilla (%)	limo (%)	arena (%)	Clasificación textural
M1	7,7	1208,5	2,2	9,2	14,4	22,3	63,4	Franco arenosa
M2	7,6	1374,0	3,2	20,5	10,4	10,3	79,4	Franco arenosa
M3	7,0	503,5	2,3	9,2	18,4	20,3	61,4	Franco arcillo arenosa
M4	7,5	195,5	1,9	10,6	12,0	16,3	71,7	Franco arenosa
M5	7,6	1159,5	2,4	9,2	8,0	12,3	79,7	Areno Franco

En el cuadro 8 se puede observar que los valores de pH, para las muestras de suelos de la zona habitacional Morales, van de neutros a ligeramente básicos, lo que podría indicar poca movilidad de los metales pesados, ya que los metales son móviles, preferentemente, en suelos con pH ácido (Van Herreweghe et al. 2002). Sin embargo, podría esperarse cierta movilidad del arsénico, ya que los elementos de frontera (metaloides) son más móviles en suelos alcalinos (pH alto) y tienden a ser poco solubles en medios ácidos (Van Herreweghe et al. 2002).

Los valores de conductividad eléctrica de las muestras de suelos de Morales son relativamente altos y superiores a los valores determinados en las muestras de fondo (mediana = 155 $\mu\text{S}/\text{cm}$) y a los reportados para suelos naturales no afectados (46 $\mu\text{S}/\text{cm}$) por la actividad humana (Gutiérrez et al. 2007), lo que puede ser un indicador indirecto de la afectación de los suelos del sitio de estudio.

El contenido de materia orgánica en la zona de estudio es moderado (de 1,9 a 3,2 %) y la textura, en la mayoría de las muestras, es media, de tipo franco-arenosa, con un porcentaje de arcilla de 8 a 18,4 % (figura 10). Estos resultados explican la baja a moderada capacidad de intercambio catiónico en las muestras de suelo estudiadas (de 9,2 a 20,5 meq/100 g de suelo), lo que podría interpretarse como una baja a moderada capacidad de los suelos de estudio para la retención de contaminantes a través de procesos de sorción; ya que la capacidad de sorción de los metales pesados en los suelos se favorece en suelos con alto contenido de materia orgánica, de arcillas y alta capacidad de intercambio catiónico (Andra et al. 2006).

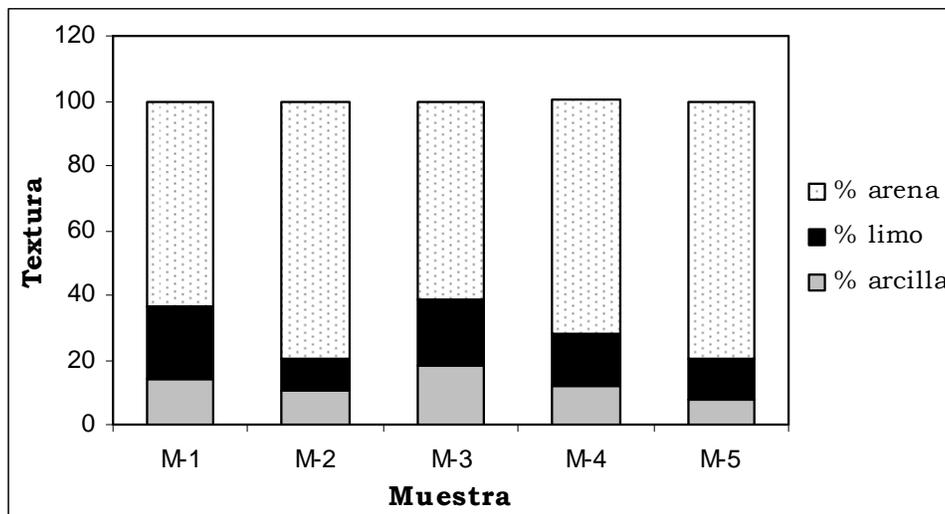


Figura 10. Gráfica de barras donde se observan los porcentajes de arcilla, limo y arena del suelo estudiado.

4.2. Concentraciones totales naturales de EPT (valores de fondo)

Las concentraciones totales de las muestras de fondo se presentan en el cuadro 9. Las concentraciones de As varían entre no detectado (ND) y 75,6 mg/kg, las de Cd entre no detectado y 7,2 mg/kg, las de Cu entre no detectado y 142,6 mg/kg, las de Pb entre 18,9 y 253 mg/kg, y las de Zn entre no detectado y 249,1 mg/kg.

Como puede observarse en el cuadro 9, los valores de desviación estándar son muy altos en comparación con los valores promedios, lo que indica que los datos no tienen una distribución normal, lo que fue corroborado con las pruebas de normalidad realizadas (programa statistica version 6, Stat Soft, Inc. 1996). En las figuras 11 y 12 se muestran los histogramas para las concentraciones totales de Pb y Zn. Para los otros elementos se observa un comportamiento similar. Considerando que los datos no presentan una distribución normal, para efectos de interpretación se utiliza la mediana como valor de tendencia central y el intervalo intercuartil como medida de dispersión, las cuales son medidas robustas que no son afectadas por la presencia de valores desviados (Verma, 2005).

Cuadro 9. Concentraciones totales para las muestras de fondo (mg/kg).

Muestra	As	Cd	Cu	Pb	Zn
F1	28,3	BLD	22,8	52,7	75,3
F2	19,2	BLD	22,2	90,7	79,4
F3	10,3	BLD	13,5	56,1	39,4
F4	75,6	7,2	142,6	137,7	249,1
F5	58,3	BLD	8,7	18,9	16,9
F6	22,5	BLD	19,7	48,9	56,1
F7	25,2	BLD	22,9	54,7	23,2
F8	56,8	BLD	42,5	45,9	13,5
F9	60,2	BLD	21,5	66,9	BLD
F10	56,7	BLD	14,3	61,7	30,0
F11	34,5	6,9	28,6	78,1	114,9
F12	26,9	5,9	39,4	239,4	154,9
F13	14,4	BLD	7,0	53,2	42,1
F14	41,6	6,5	7,5	95,0	78,5
F15	13,8	BLD	8,4	210,6	78,4
F16	BLD	BLD	BLD	23,2	45,4
F17	12,0	BLD	6,8	76,6	79,7
F18	27,0	BLD	17,2	144,8	118,2
F19	32,5	BLD	10,9	253,0	147,0
F20	4,8	BLD	8,9	64,3	78,6
Mínimo	BLD	BLD	BLD	18,9	BLD
Máximo	75,6	7,2	142,6	253,0	249,1
Promedio	31,0	1,3	23,3	93,6	76,0
Desviación Estándar	20,9	2,7	30,1	68,5	59,1
Mediana	26,9	6,7	15,8	65,6	76,9
Intervalo intercuartil	13,8	BLD	8,4	52,7	30,0

BLD: Bajo Límite de Detección. Límites de Detección (LD): As (0,04), Cd (0,05), Cu (0,03) y Zn (0,1) (en mg/kg).

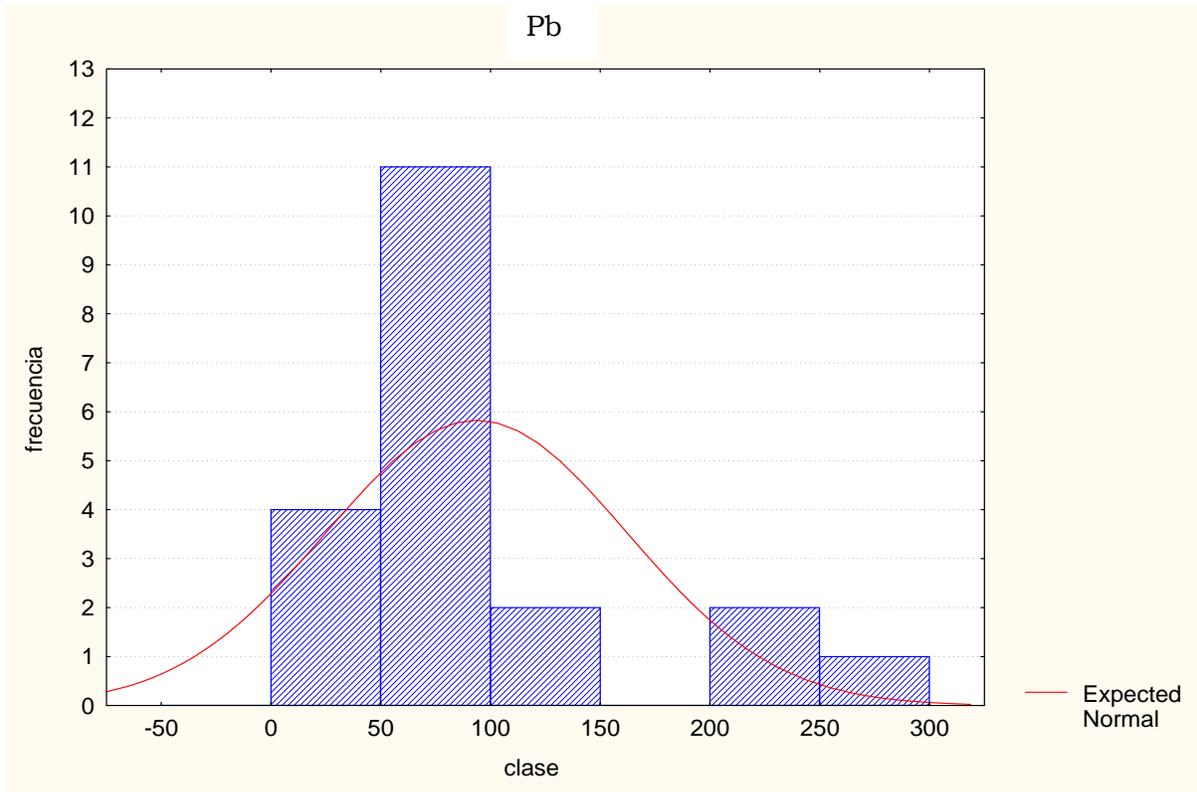


Figura 11. Histograma de las concentraciones totales de plomo en muestras de fondo.

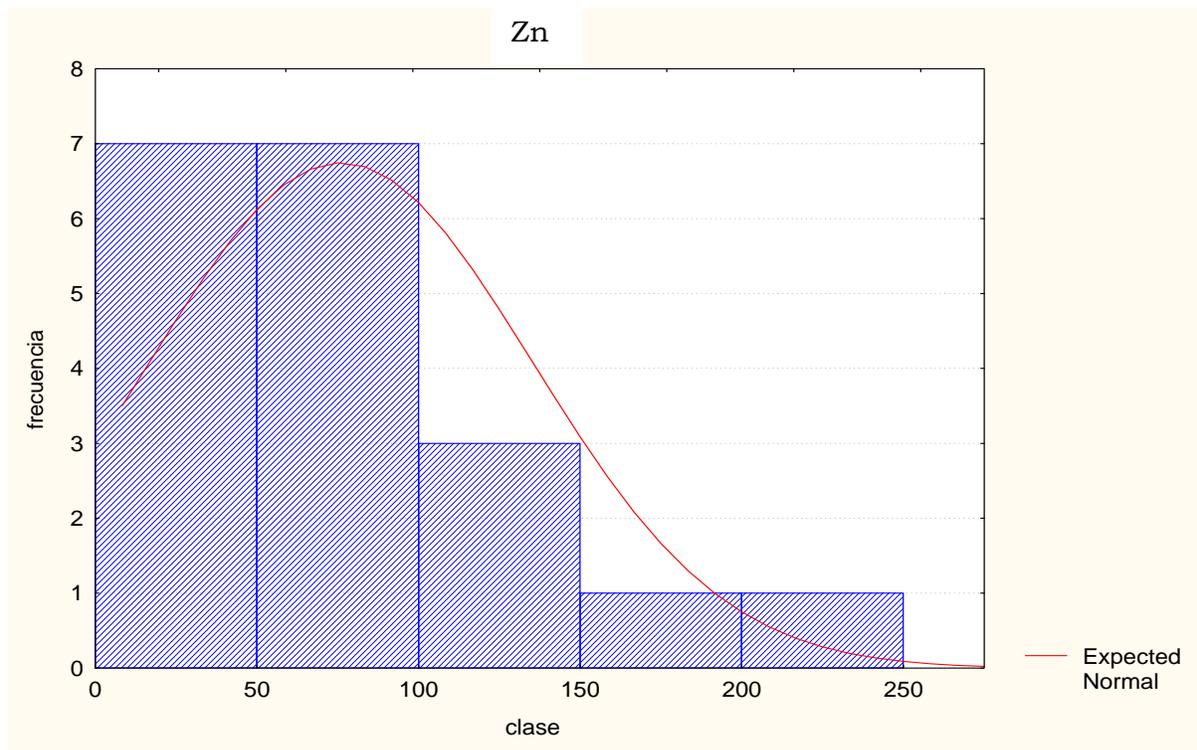


Figura 12. Histograma de las concentraciones totales de zinc en muestras de fondo.

Los valores de fondo obtenidos en este estudio son ligeramente mayores a los valores de fondo locales reportados por LAFQA (2003) para el sitio de estudio; y son inferiores a los límites permisibles señalados en la Norma Oficial Mexicana (NOM-147) (Cuadro 10, figura 13).

Los valores de fondo naturales para el As y Pb en los suelos del sitio de estudio son comparables a los mostrados en la literatura nacional e internacional para suelos no contaminados. Aubert y Pinta (1977) señalaron que las concentraciones de Pb en suelos naturales en el mundo, varían entre no detectado y 1200 mg/kg. Ruby et al. (1999) indicaron que el intervalo de concentraciones naturales de plomo en suelos de EUA es de 10 - 700 mg/kg. Yan-Chu (1994) mostró concentraciones naturales de arsénico en suelos desde 0,01 hasta 626 mg/kg. En suelos naturales de zonas mineras del norte de México, Gutiérrez et al. (2007) muestran concentraciones de As que varían entre 39 y 499 mg/kg y de plomo entre 55 y 1849 mg/kg.

Cuadro 10. Comparación entre los valores de fondo de este estudio con los obtenidos en estudios anteriores y valores de referencia (mg/kg).

Identificación	As	Cd	Cu	Pb	Zn
Mediana de los valores de fondo (este estudio)	26,9	6,7	15,8	65,6	76,9
Mediana de los valores de fondo (LAFQA 2005)	12	0,9	8,1	21,1	70
Límite (valor de Referencia) NOM-147	22	37	3100 (*)	400	23000 (*)

Nota: (*) En la Norma Oficial Mexicana NOM-147 no se regula el Cu y el Zn; por lo que estos valores límites fueron tomados de la Región 9 de la EPA, que es la fuente de las concentraciones de referencia señaladas en la NOM-147.

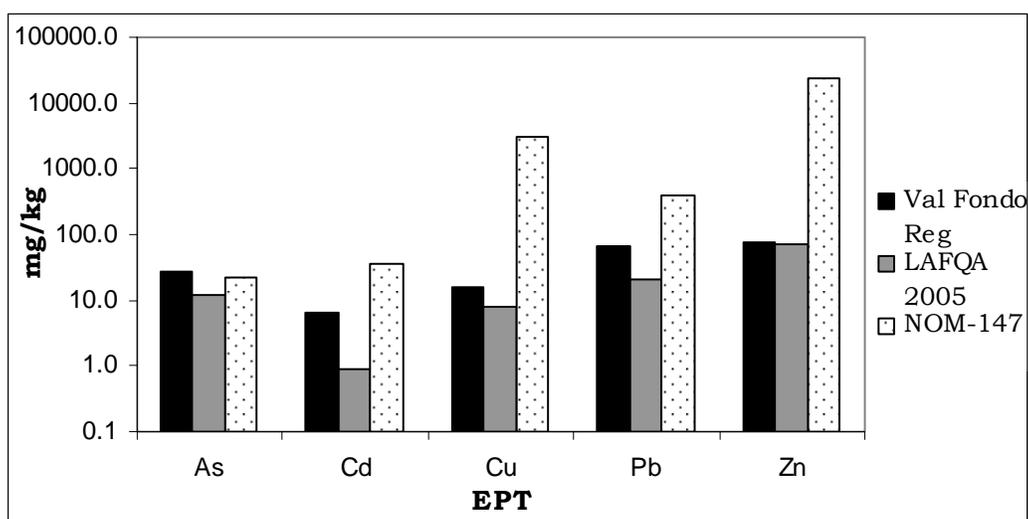


Figura 13. Comparación de los valores de fondo obtenidos en este estudio (barras negras) con los obtenidos en estudios anteriores y con los valores de referencia de la NOM-147 y de la región 9 de la EPA (escala logarítmica).

4.3. Concentraciones totales en suelos de la zona habitacional Morales

Las concentraciones totales de EPT de los suelos muestreados se presentan en el cuadro 11.

Estos resultados indican que los suelos de estudio se caracterizan por las relativamente altas concentraciones totales de As, Cd, Cu, Pb y Zn, las cuales son superiores a los valores de fondo obtenidos en este estudio (figura 14), lo que indica que están afectados por las opresiones que se llevan a cabo en la Planta Metalúrgica. Asimismo, las concentraciones de As, Cd y Pb en los suelos evaluados son superiores a los valores de referencia de la NOM-147 (figura 15), lo cual indica un riesgo potencial a la salud humana por la presencia de estos elementos; ya que los valores de referencia de esta NOM-147 están calculados con base en el riesgo a la misma.

Igualmente, las concentraciones de otros elementos potencialmente tóxicos regulados en la Norma Oficial Mexicana NOM-147 como plata (Ag), bario (Ba), cromo (Cr), níquel (Ni), selenio (Se) y vanadio (V) son muy inferiores a los límites recomendados, por lo que se puede concluir que no representan un riesgo a la salud.

Cuadro 11. Concentraciones Totales (mg/kg).

Elemento	M1	M2	M3	M4	M5	Valores Fondo (mediana)	Valores Referencia NOM-147
Ag	4,8	0,1	9,4	7,5	3,4	6,2	390
As	213,8	240,1	1157,9	679,0	614,3	26,9	22
Ba	92,8	50,4	98,2	103,5	87,5	143,5	5400
Cd	26,7	25,7	110,4	52,3	42,2	6,7	37
Cr	5,1	4,5	4,2	5,5	4,0	14,0	280
Cu	380,2	418,2	912,4	852,0	525,2	15,8	3100
Ni	6,4	10,4	5,0	5,1	5,1	10,7	1600
Pb	574,8	555,8	2532,0	1022,9	788,0	65,6	400
Se	BLD	BLD	20,6	5,9	4,3	33,6	390
V	BLD	BLD	BLD	BLD	BLD	BLD	78
Zn	305,3	285,7	828,0	534,4	389,1	76,9	23000

Límites de detección (LD): Se (0,05) y V (0,11) (en mg/kg).

Las concentraciones totales de los EPT dependen de la distancia a la Planta Metalúrgica. Las mayores concentraciones totales corresponden a las muestras M3, M4 y M5 (que están ubicadas más cerca de la Planta), mientras que las menores concentraciones corresponden a las muestras M1 y M2, que se ubican más lejos con relación a la Planta. Esto aporta evidencias adicionales acerca de que las emisiones de Planta Metalúrgica son la fuente de contaminación de los suelos de la zona habitacional Morales.

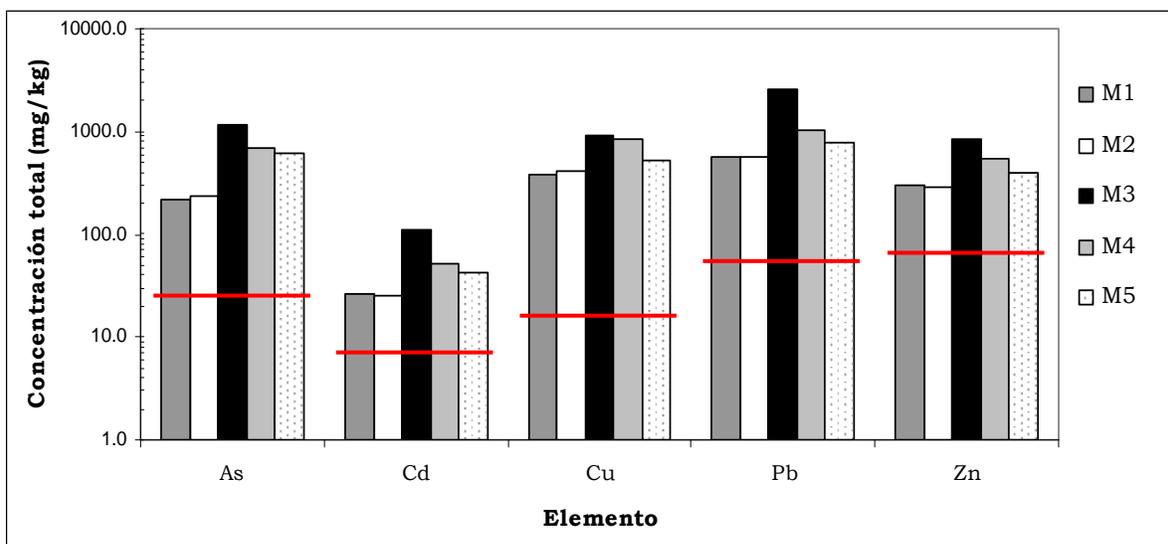


Figura 14. Concentraciones totales de EPT de las 5 muestras compuestas. Los valores de fondo se muestran en líneas horizontales.

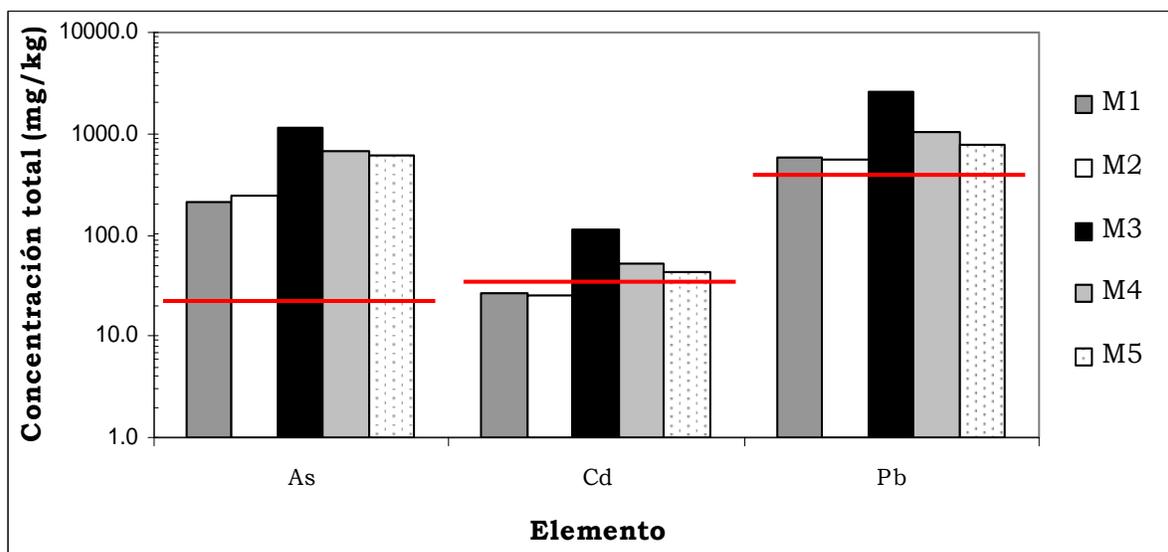


Figura 15. Concentraciones totales de arsénico, cadmio y plomo de las 5 muestras compuestas. Los valores de referencia se muestran en líneas horizontales.

Por otro lado, los resultados de los análisis en las muestras concentradas por tamaño de partículas permiten corroborar que los EPT se concentran en las partículas más finas (< 38 μm) (Cuadro 12 y figuras 16 - 20).

Cuadro 12. Concentraciones Totales en las muestras generales y concentradas por tamaño de partícula (mg/kg).

EPT	malla 10 molido, 2 mm					malla 60, 0,250 mm					malla 400, 0,038 mm				
	M-1	M-2	M3	M-4	M-5	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5
As	213,8	240,1	1157,9	679,0	614,3	325,2	465,2	1854,3	1060,2	1470,9	600,0	1164,4	5349,3	4499,2	5304,9
Cd	26,7	25,7	110,4	52,3	42,2	38,2	47,1	163,3	74,6	94,0	62,4	108,0	329,8	182,5	253,0
Cu	380,2	418,2	912,4	852,0	525,2	555,9	835,6	1343,1	1294,2	1281,5	869,4	1790,2	3191,6	3688,8	3464,4
Pb	574,8	555,8	2532,0	1022,9	788,0	830,2	1055,1	3870,5	1585,0	1905,5	1387,9	2634,8	7474,5	4862,1	5395,4
Zn	305,3	285,7	828,0	534,4	389,1	439,1	531,3	1212,9	751,0	849,0	756,3	1208,4	2397,4	1847,2	1977,9
Mínimo	26,7	25,7	110,4	52,3	42,2	38,2	47,1	163,3	74,6	94,0	62,4	108,0	329,8	182,5	253,0
Máximo	574,8	555,8	2532,0	1022,9	788,0	830,2	1055,1	3870,5	1585,0	1905,5	1387,9	2634,8	7474,5	4862,1	5395,4

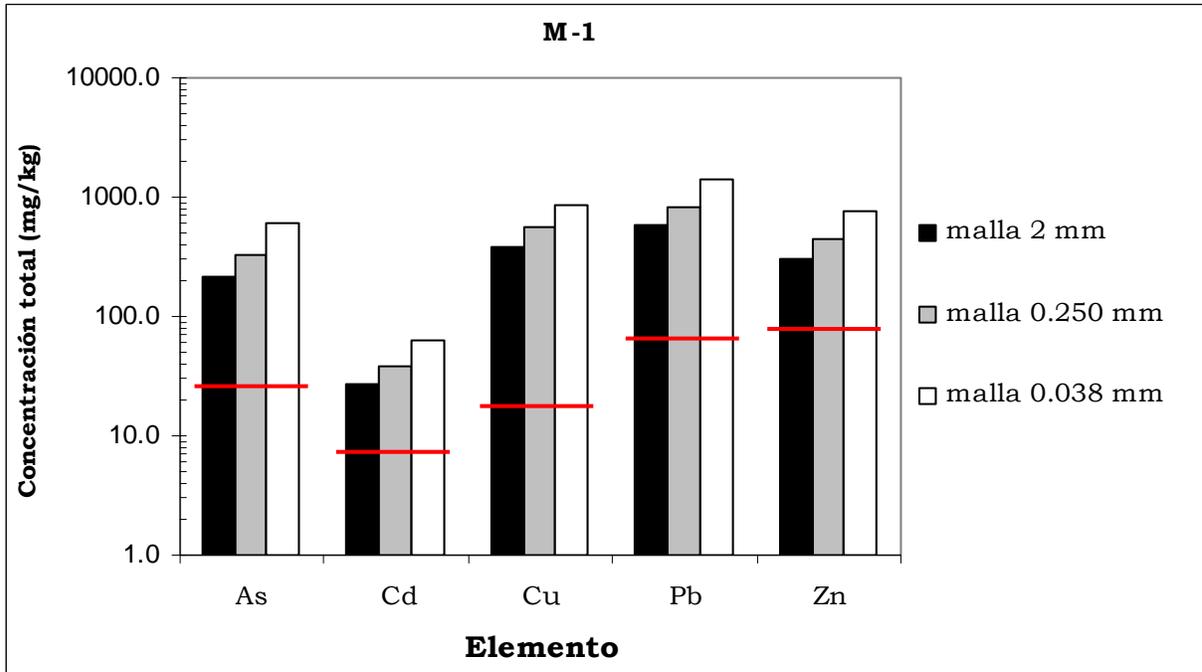


Figura 16. Concentración total de los EPT en la muestra M1 general (malla 2 mm) y para las fracciones menores a 0,25 mm y 0,038 mm. Los valores de fondo de EPT se muestran en líneas horizontales.

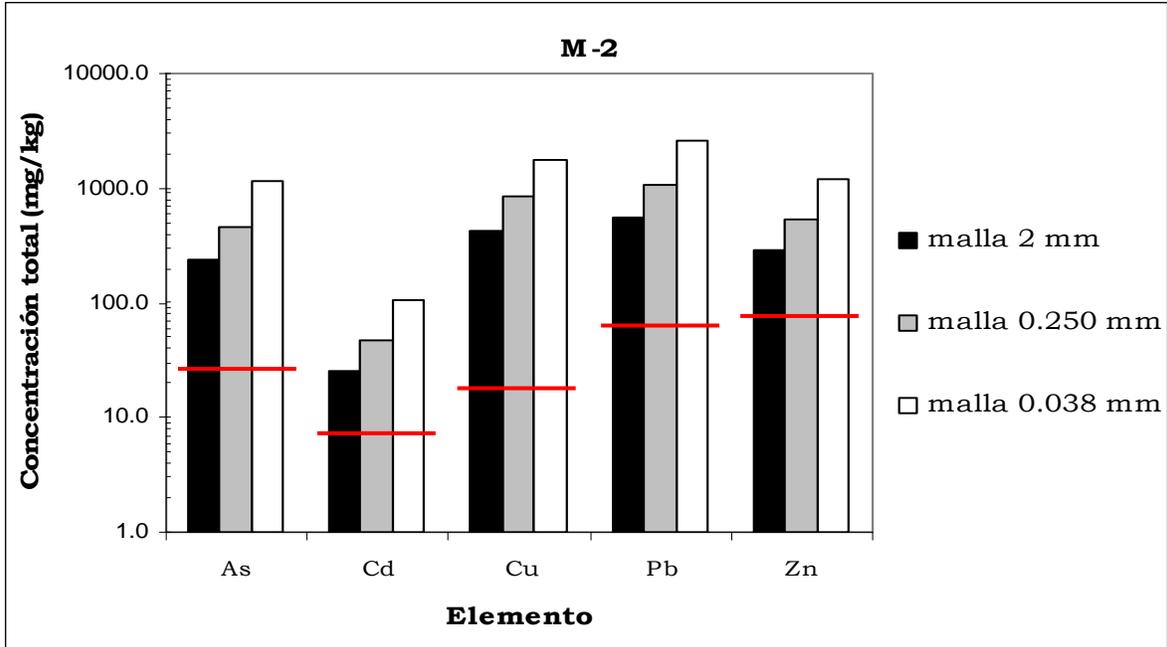


Figura 17. Concentración total de los EPT en la muestra M2 general (malla 2 mm) y para las fracciones menores a 0,25 mm y 0,038 mm. Los valores de fondo de EPT se muestran en líneas horizontales.

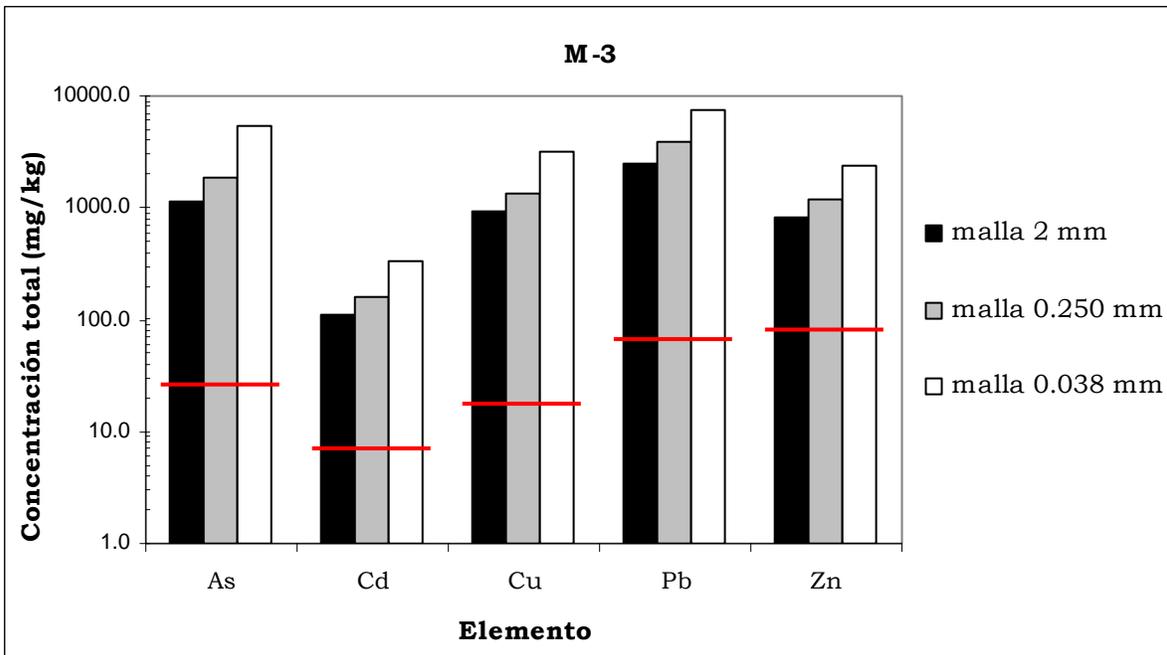


Figura 18. Concentración total de los EPT en la muestra M3 general (malla 2 mm) y para las fracciones menores a 0,25 mm y 0,038 mm. Los valores de fondo de EPT se muestran en líneas horizontales.

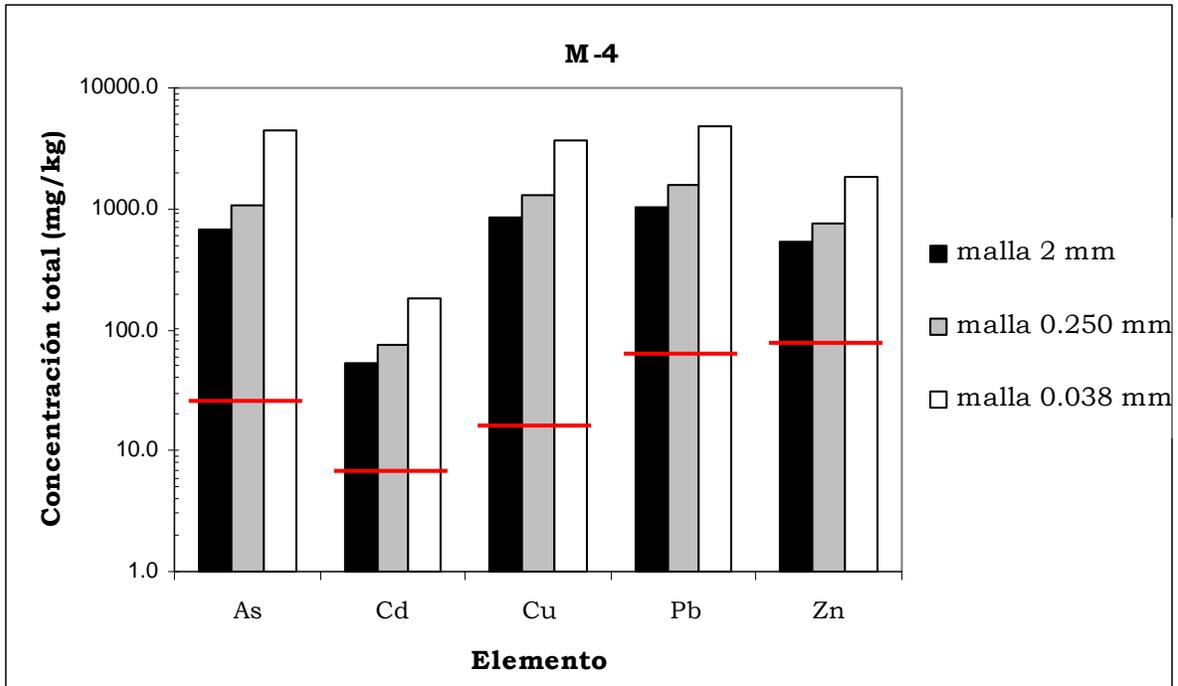


Figura 19. Concentración total de los EPT en la muestra M4 general (malla 2 mm) y para las fracciones menores a 0,25 mm y 0,038 mm. Los valores de fondo de EPT se muestran en líneas horizontales.

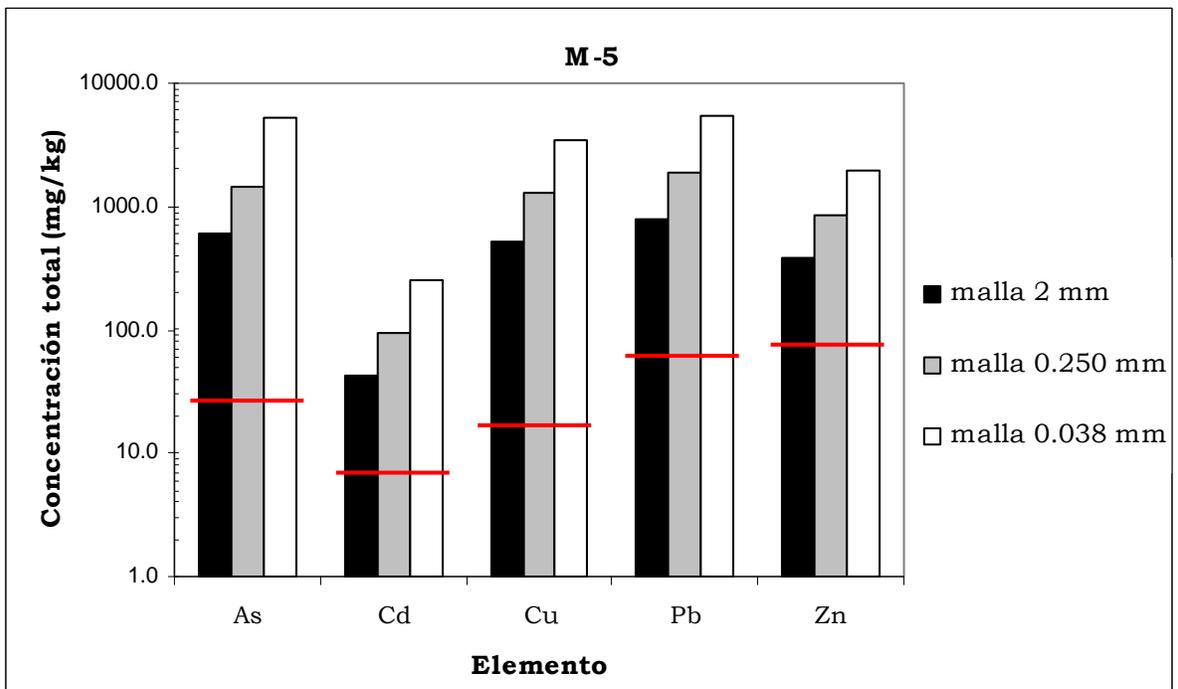


Figura 20. Concentración total de los EPT en la muestra M5 general (malla 2 mm) y para las fracciones menores a 0,25 mm y 0,038 mm. Los valores de fondo de EPT se muestran en líneas horizontales.

4.4. Geodisponibilidad

4.4.1 Muestras de valores de fondo

Las concentraciones solubles (geodisponibles) de las muestras de fondo se presentan en el cuadro 13 donde solamente se mostró la concentración soluble de las muestras donde las concentraciones totales (valores) de fondo fueron detectadas.

En el caso del cadmio y plomo solamente en una muestra (de un total de 9) se detectaron concentraciones solubles (Cd = 0,291 mg/L y Pb = 0,136 mg/L). En el caso del cobre, solamente se detectaron concentraciones solubles en 3 muestras (Cu = 0,137 – 0,154 mg/L) del total de 9 analizadas. Finalmente, en el caso del arsénico y zinc se detectaron concentraciones solubles en 5 muestras de un total de 9 (As = 0,055 – 0,322 mg/L y Zn = 0,134 – 0,413 mg/L).

De acuerdo a los valores de pH de neutros a básicos (pH = 6,5 – 8,8) de las muestras de fondo, no se esperarían concentraciones geodisponibles de los metales pesados. Por lo tanto las concentraciones geodisponibles de los metales pesados determinadas en las muestras de fondo pueden estar asociadas a partículas muy finas que logran pasar la membrana de 0,45 µm que se utiliza, de acuerdo al método, para separar la fase sólida del extracto que se analizó.

En el caso del arsénico, las concentraciones solubles pueden ser congruentes con los valores de pH neutros a básicos de las muestras de fondo, ya que ha sido reportado que los elementos de frontera como el arsénico son más móviles en suelos neutros y alcalinos (Van Herreweghe et al. 2002).

Cuadro 13. Concentraciones solubles para las muestras de fondo (mg/L)

Muestra	As	Cd	Cu	Pb	Zn
F4	0,062	BLD	0,140	BLD	BLD
F5	BLD	BLD	BLD	BLD	0,408
F6	0,104	BLD	0,137	BLD	BLD
F7	0,062	BLD	BLD	BLD	BLD
F8	0,055	BLD	0,154	BLD	BLD
F11	BLD	BLD	BLD	BLD	0,413
F12	0,322	0,291	BLD	0,136	0,134
F18	BLD	BLD	BLD	BLD	0,207
F19	BLD	BLD	BLD	BLD	0,158
mínimo	BLD	BLD	BLD	BLD	BLD
máximo	0,32	0,29	0,15	0,14	0,41

Límites de detección (LD): As (0,04), Cd (0,05), Cu (0,03), Pb (0,06) y Zn (0,1) (en mg/L).

4.4.2 Muestras de suelo contaminado en la zona habitacional Morales

Las concentraciones geodisponibles (solubles) de los suelos de la zona habitacional Morales se presentan en el cuadro 14 y figura 21.

Las concentraciones geodisponibles de cadmio y plomo son inferiores al límite de detección de la técnica analítica. En el caso del zinc, con excepción de la muestra M2 (Zn = 0,16 mg/L), las concentraciones geodisponibles también son inferiores al límite de detección. En el caso del cobre se determinaron concentraciones geodisponibles muy cercanas al límite de detección (Cu = 0,03 – 0,09 mg/L). Estos resultados son congruentes con el hecho de que los valores de pH de las muestras de suelo son prácticamente neutros (pH = 7,0 – 7,7) y bajo estas condiciones la movilidad de los metales pesados es muy limitada (Aguirre, 2001).

Solamente en el caso del arsénico, las concentraciones geodisponibles son relativamente altas y varían entre 1,09 y 3,63 mg/L (figura 21). Estos resultados son congruentes si se toma en cuenta que los elementos de frontera como el arsénico son más móviles en suelos neutros y alcalinos (Van Herreweghe et al. 2002).

Las concentraciones geodisponibles de Cu pueden estar asociadas a partículas muy finas que logran pasar la membrana de 0,45 µm que se utiliza, de acuerdo al método, para separar la fase sólida del extracto que se analizó; o estar asociadas con las fases sólidas del arsénico que presentan cierto grado de movilidad a pH neutros.

En general, los resultados de las concentraciones geodisponibles que se presentan en los cuadros 13 y 14 indican que los EPT son más geodisponibles en los suelos contaminados de la zona habitacional Morales que en los suelos naturales no afectados por las actividades antropogénicas. Sin embargo, solamente en el caso del arsénico, las concentraciones solubles en las muestras de suelo contaminado de la zona habitacional Morales son superiores a las concentraciones solubles de referencia (7 veces) de la NOM-147 (figura 22). En términos porcentuales, el arsénico está geodisponible en un 4 - 12 % con respecto a la concentración total (cuadro 15, figura 23). Estos resultados indican que las concentraciones geodisponibles de arsénico determinadas en los suelos de la zona habitacional Morales podrían representar un riesgo ambiental.

Cuadro 14. Concentraciones Solubles (mg/L)

EPT	M1	M2	M3	M4	M5
As	1,14	1,09	2,13	3,07	3,63
Cd	BLD	BLD	BLD	BLD	BLD
Cu	0,07	0,09	0,04	0,07	0,03
Pb	BLD	BLD	BLD	BLD	BLD
Zn	BLD	0,16	BLD	BLD	BLD

LD: Cd (0,05), Cu (0,03), Pb (0,06) y Zn (0,10) (en mg/L).

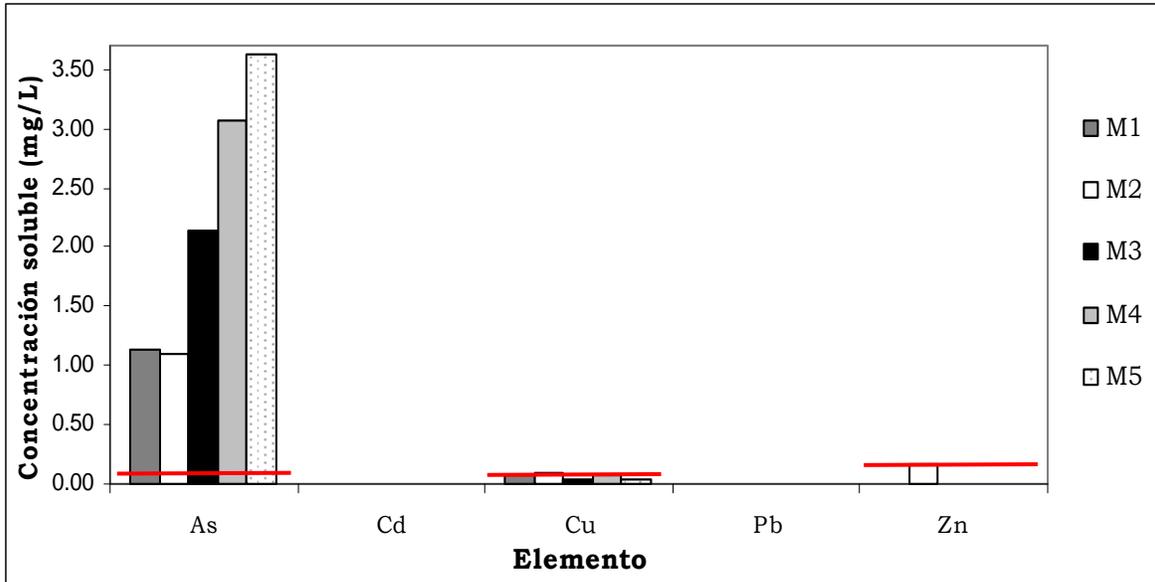


Figura 21. Concentraciones solubles de EPT de las muestras de suelo contaminado de la zona habitacional Morales. Las concentraciones solubles de fondo (valores promedio) se muestran en líneas horizontales.

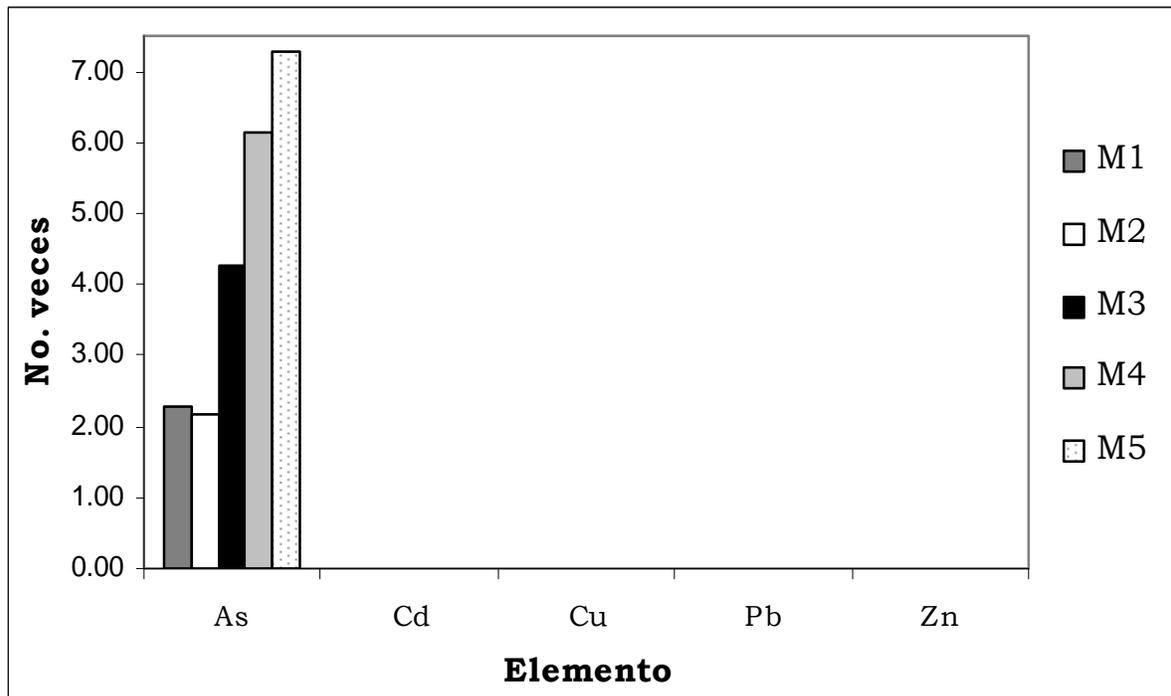


Figura 22. Número de veces que las concentraciones solubles superan a los valores de referencia solubles para las 5 muestras compuestas. Los valores de referencia solubles para el As, Cd y Pb se tomaron de la NOM-147 (ver tabla 4 de este proyecto), los valores para el Cu=0,59 y Zn=0,43 mg/L se tomaron de la tabla de Gestión de Residuos Peligrosos (GRP) (Cortinas et al. 2002).

Cuadro 15.

Concentraciones solubles (mg/kg)					
EPT	M1	M2	M3	M4	M5
As	22,77	21,76	42,64	61,41	72,62
Cd	BLD	BLD	BLD	BLD	BLD
Cu	1,43	1,78	0,74	1,37	0,68
Pb	BLD	BLD	BLD	BLD	BLD
Zn	BLD	3,20	BLD	BLD	BLD

% soluble respecto total					
EPT	M1	M2	M3	M4	M5
As	10,65	9,06	3,68	9,04	11,82
Cd	NA	NA	NA	NA	NA
Cu	0,38	0,42	0,08	0,16	0,13
Pb	NA	NA	NA	NA	NA
Zn	NA	1,12	NA	NA	NA

NA: No aplica.

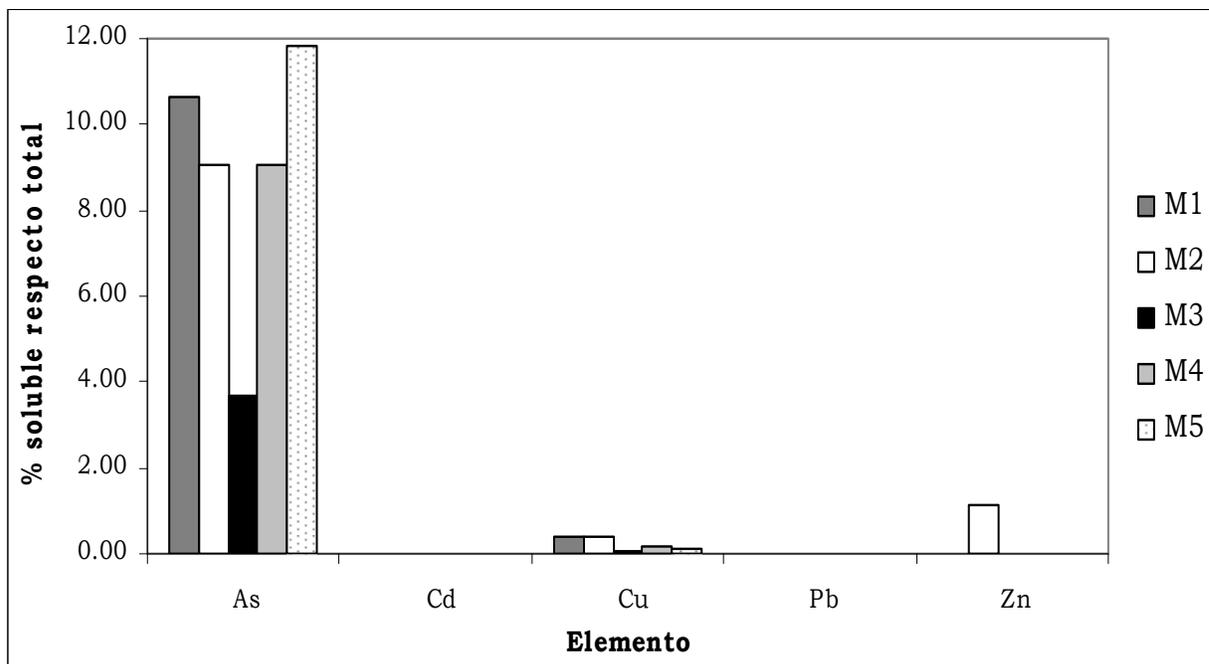


Figura 23. Porcentaje de soluble de EPT con respecto a la concentración total para las 5 muestras compuestas.

4.5. Bioaccesibilidad

Las concentraciones bioaccesibles de las muestras de suelo contaminado de la zona habitacional Morales se muestran en el cuadro 17 y figura 24. Estas concentraciones bioaccesibles son mayores que las determinadas en las muestras de fondo (Cuadro 16); lo que indica que los EPT en los suelos afectados por las actividades antropogénicas son más bioaccesibles y por lo tanto pueden representar un riesgo a la salud.

Cuadro 16. Concentración bioaccesible de EPT (mg/kg) de las muestras de fondo.

EPT	F4		F18		F16		Promedio	
	F.G.	F.I.	F.G.	F.I.	F.G.	F.I.	F.G.	F.I.
As	1,3	1,0	4,0	3,4	1,7	1,3	2,3	1,9
Cd	1,0	BLD	1,0	BLD	BLD	BLD	1,0	BLD
Cu	9,0	7,3	3,5	12,0	6,5	7,7	6,3	9,0
Pb	21	BLD	25,5	BLD	9,0	BLD	18,5	BLD
Zn	12,5	7,3	24,0	6,5	15,5	10,3	17,3	8,0

Cuadro 17. Concentración bioaccesible de EPT (mg/kg) de las muestras de suelo contaminado en la zona habitacional Morales.

EPT	M1		M2		M3		M4		M5	
	F.G.	F.I.	F.G.	F.I.	F.G.	F.I.	F.G.	F.I.	F.G.	F.I.
As	140,0	201,4	195,0	286,2	610,0	1076,0	380,0	630,7	420,0	699,6
Cd	15,0	4,2	19,5	5,3	46,5	33,9	30,0	23,9	25,5	9,5
Cu	142,5	209,9	206,0	315,9	288,5	441,0	359,0	540,1	198,0	327,5
Pb	412,5	49,3	506,0	58,3	1560,0	411,8	684,5	324,9	549,0	46,6
Zn	186,5	16,96	227,5	21,7	277,5	76,3	289,5	275,1	214,5	29,7

F.G: Fase gástrica

F.I: Fase intestinal

El análisis de los resultados indica que la magnitud de la concentración bioaccesible depende de la concentración total en las muestras de suelos contaminados. Se utiliza la concentración total en las muestras de suelo concentradas (partículas inferiores a 0,25 mm); ya que de acuerdo al método para determinar las concentraciones bioaccesibles se utilizan suelos tamizados con partículas menores a 0,25 mm, ya que este tipo de partículas es el que los niños pueden ingerir accidentalmente (Rodríguez et al. 1999). Las concentraciones totales de los EPT analizados en las muestras de suelo contaminado se correlacionan positivamente con las concentraciones bioaccesibles tanto en la fase gástrica ($r_{As} = 0,98$, $r_{Cd} = 0,96$, $r_{Cu} = 0,75$, $r_{Pb} = 0,97$, $r_{Zn} = 0,65$) como intestinal ($r_{As} = 0,98$, $r_{Cd} = 0,85$, $r_{Cu} = 0,81$, $r_{Pb} = 0,77$). Solamente en el caso del zinc, las concentraciones de la fase intestinal no se correlacionan con las concentraciones totales ($r_{Zn} = 0,19$).

Se estimó la bioaccesibilidad, calculando el porcentaje que representan las concentraciones bioaccesibles de los EPT con relación a las respectivas concentraciones totales de las muestras de suelo donde se concentraron las partículas inferiores a 0,25 mm. Los resultados de la bioaccesibilidad estimada se presentan en el cuadro 18.

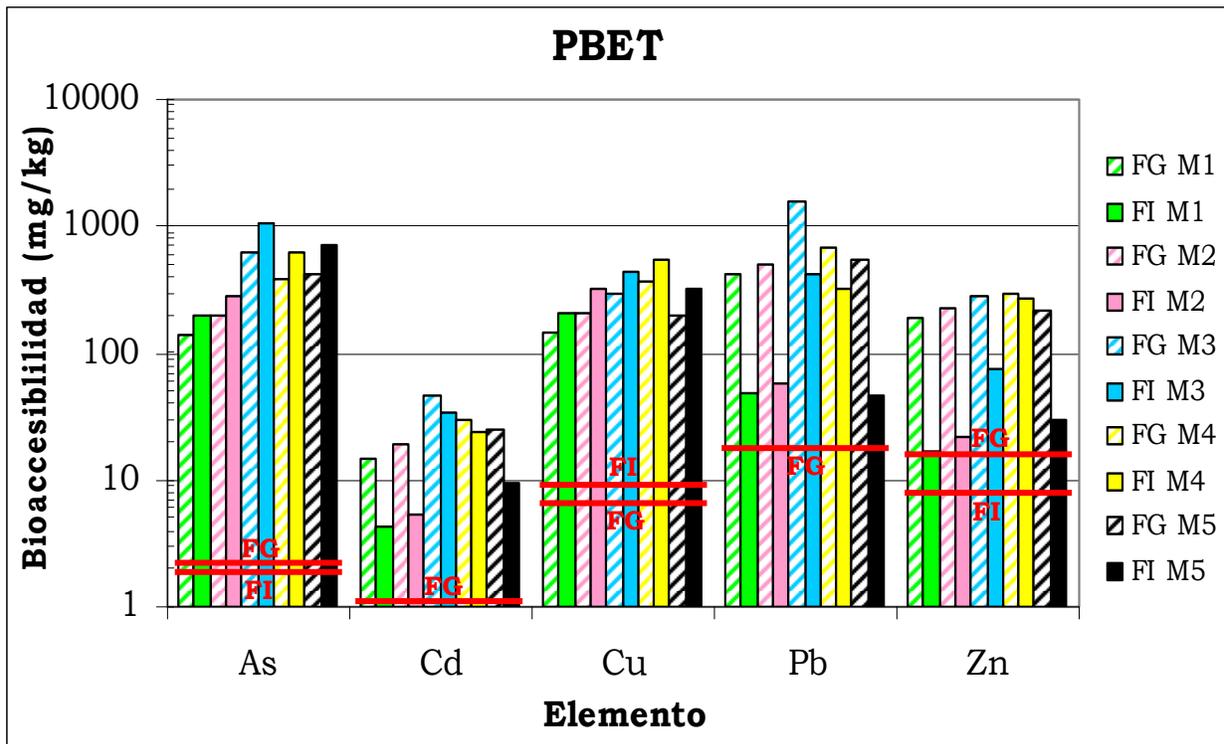


Figura 24. Concentración Bioaccesible mediante el método PBET, en mg/kg, para las 5 muestras compuestas, donde se muestra tanto la fase gástrica como la intestinal y en líneas rojas la bioaccesibilidad de los valores de fondo para cada elemento y para cada fase.

Cuadro 18. Bioaccesibilidad (%) de EPT en las muestras de suelo contaminado en la zona habitacional Morales.

Elemento	Bioaccesibilidad en fase gástrica (%)					Bioaccesibilidad en fase intestinal (%)				
	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5
As	43,0	41,9	32,9	35,8	28,6	61,9	61,5	58,0	59,5	47,6
Cd	39,2	41,4	28,5	40,2	27,1	11,1	11,3	20,8	32,0	10,1
Cu	25,6	24,7	21,5	27,7	15,5	37,8	37,8	32,8	41,7	25,6
Pb	49,7	48,0	40,3	43,2	28,8	5,9	5,5	10,6	20,5	2,4
Zn	42,5	42,8	22,9	38,5	25,3	3,9	4,1	6,3	36,6	3,5

Los resultados presentados en el cuadro 18 y en las figuras 25 y 26 indican que la bioaccesibilidad de los EPT analizados depende fuertemente del pH. Esta dependencia se discute a continuación.

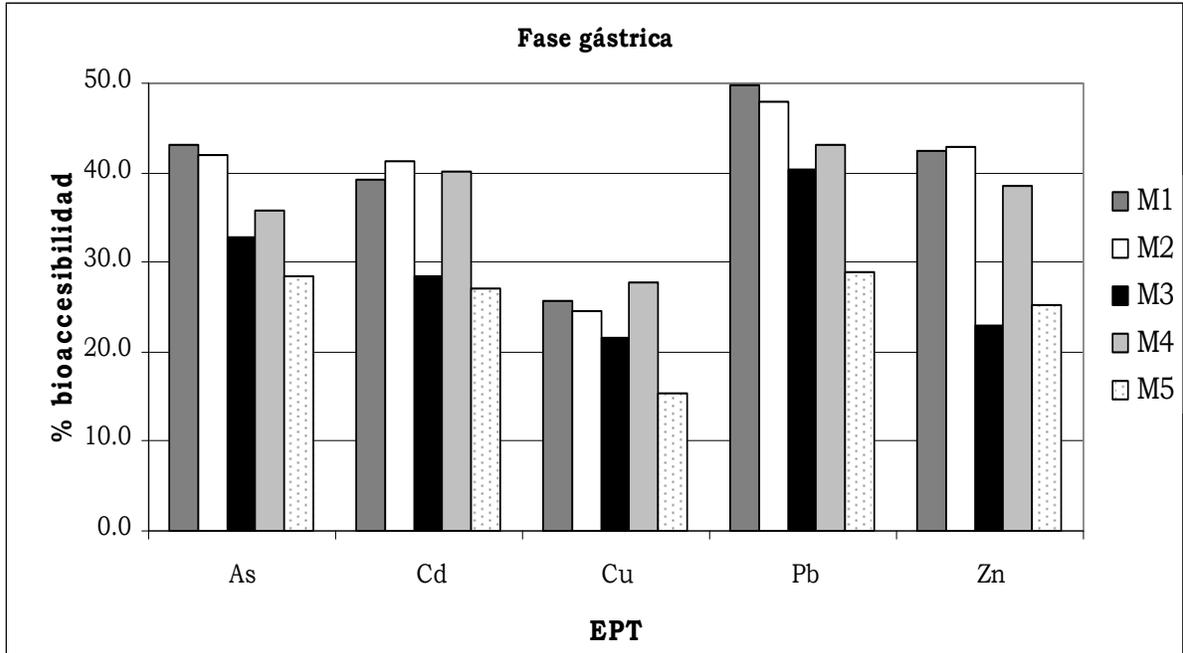


Figura 25. Bioaccesibilidad en fase gástrica en las muestras de suelo de la zona habitacional Morales.

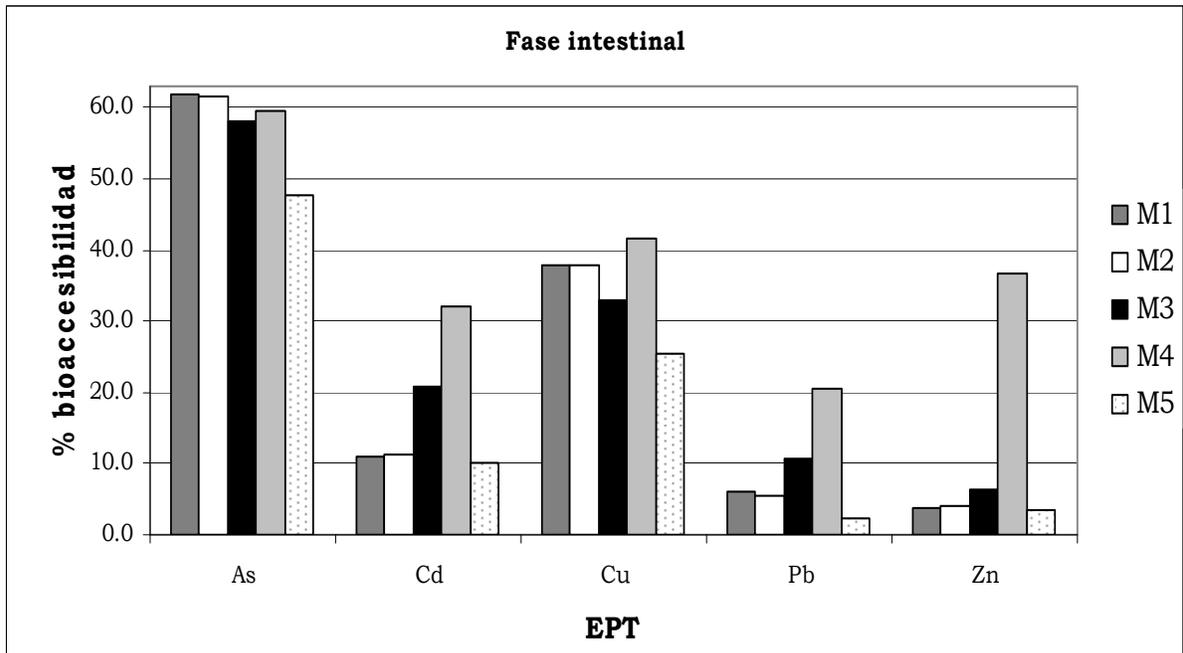


Figura 26. Bioaccesibilidad en la fase intestinal en las muestras de suelo de la zona habitacional Morales.

Arsénico (As) y cobre (Cu)

La bioaccesibilidad de estos EPT tiene un comportamiento similar. En la fase gástrica (pH ácido) la biodisponibilidad del As y Cu es menor, con relación a la biodisponibilidad determinada en la fase intestinal (pH neutro). En la fase gástrica, la mediana de la bioaccesibilidad de As es 35,8 % (28,6 – 43 %) y del Cu es 24,7 % (15,5 – 27,7 %); mientras que en la fase intestinal, la mediana de la bioaccesibilidad de As es 59,5 % (47,6 – 61,9 %) y para el Cu es 37,8 % (25,6 – 41,7 %).

El aumento de la bioaccesibilidad del As -que es un metaloide- en la fase intestinal es congruente con el hecho de que a valores de pH neutros, no se favorecen las reacciones de sorción y precipitación de este elemento (Ruby et al. 1996). En el caso del cobre, al ser un metal pesado, se esperaría su mayor disponibilidad a pH ácidos (Andra et al. 2006) y menor disponibilidad a pH neutros. El hecho de que los resultados de bioaccesibilidad del Cu, en las muestras de estudio, son contrarios a lo esperado se podría explicar si estos elementos (As y Cu) están asociados a fases sólidas comunes que son más solubles en ambientes neutros.

Los resultados de biodisponibilidad de As obtenidos en estudios “in vivo” (biodisponibilidad del As = 20 – 28 %) mostrados por Freeman et al. (1995) en suelos contaminados por la industria metalúrgica son muy inferiores a los datos de bioaccesibilidad obtenidos en este estudio tanto en fase gástrica como intestinal. Por otro lado Ruby et al. (1996) reportan que los datos de bioaccesibilidad obtenidos -con el mismo método “in vitro” utilizado en este estudio- en muestras de suelos y residuos mineros (bioaccesibilidad del As en fase gástrica = 38 – 43 % y en fase intestinal = 32 – 44 %) son superiores a los datos de biodisponibilidad obtenidos de experimentos “in vivo” (20 – 28 %) en las mismas muestras, por lo que estos mismos autores señalan que la bioaccesibilidad del As determinada con el método PBET produce valores mayores a los obtenidos “in vivo” por lo cual su utilización, en la evaluación del riesgo, debe de hacerse considerando que sobreestima los resultados reales.

Sin embargo, aunque los resultados de bioaccesibilidad para el caso del As, utilizando el método “in vitro” PBET, estén sobrevalorando la biodisponibilidad de este elemento, el hecho de que en los niños de Morales se encontraran concentraciones de As en la orina igual a 62,91 $\mu\text{gAs/gcreatinina}$ (Calderón et al. 2001) y algunos valores extremos con máximos de hasta 186.21 $\mu\text{g As/gcreatinina}$, y sean superiores a los obtenidos en los niños de la zona control (40,28 $\mu\text{gAs/gcreatinina}$) indica que en los suelos de Morales hay sitios donde la biodisponibilidad del arsénico es alta y por lo tanto representa un riesgo a la salud.

Considerando que no se han encontrado valores límites de concentración de As en orina que indiquen afectaciones a la salud (Wyatt, 1998), es necesario aplicar modelos de riesgo para valorar si la contaminación ambiental de arsénico en Morales representa un riesgo a la salud.

Cadmio (Cd), Plomo (Pb) y Zinc (Zn)

La bioaccesibilidad de estos elementos potencialmente tóxicos tiene un comportamiento similar. En la fase gástrica (pH ácido) la biodisponibilidad del Cd, Pb y Zn es mayor, con relación a la biodisponibilidad determinada en la fase intestinal (pH neutro). En la fase gástrica, la mediana de la biodisponibilidad de Cd es 39,2 % (27,1 – 41,4 %), del Pb es 43,2 % (28,8 – 49,7 %) y del Zn es de 38,5 % (22,9 – 42,5 %); mientras que en la fase intestinal, la mediana de la biodisponibilidad de Cd es 11,3 % (10,1 – 32 %), del Pb es de 5,9 % (2,4 – 20,5 %) y del Zn es 4,1 % (3,5 – 36,6 %).

La disminución de bioaccesibilidad del Cd, Pb y Zn -que son metales pesados- en la fase intestinal es congruente con el hecho de que a valores de pH neutros se favorecen los procesos de precipitación y sorción de los metales pesados (Van Herreweghe et al. 2002).

Los valores de bioaccesibilidad para el caso del plomo (para el caso del Cd y Zn no se encontró este tipo de información) en las fases gástrica e intestinal de las muestras de este estudio son comparables con valores de bioaccesibilidad obtenidos por Ruby et al. (1996), Bruce et al. (2007) y Rieuwerts et al. (2000) con el mismo método y en muestras de suelos y residuos de la industria minero-metalúrgica. Estos autores muestran valores de bioaccesibilidad de plomo en la fase gástrica de 9,5 a 69 %, de 10,1 a 27 % y de 35 a 68 % respectivamente, y en la fase intestinal de 0,7 – 27 % y de 2,2 a 18 %.

Estos mismos autores indican que la bioaccesibilidad en fase gástrica del plomo se correlaciona mejor con los datos de biodisponibilidad (“in vivo”) con una $r^2 = 0,89$ y $0,94$, mientras que la correlación entre la bioaccesibilidad de plomo en la fase intestinal y los datos de biodisponibilidad es menor ($r^2 = 0,76$ y $0,79$). Sin embargo, la bioaccesibilidad del plomo en la fase intestinal es más similar con la biodisponibilidad obtenida en pruebas “in vivo”, por lo que se puede concluir que la bioaccesibilidad del plomo en la fase intestinal es la que mejor predice la biodisponibilidad del plomo.

Nuestros datos de bioaccesibilidad de plomo en la fase intestinal (2,4 – 20,5 %) son muy comparables con datos de biodisponibilidad de plomo (8 – 20 %) mostrados por Freeman et al. (1995) en suelos contaminados por la industria minera. Asimismo, en materiales donde el plomo está en forma de galena y anglesita (que es el caso de los suelos de estudio y se discute más adelante) los valores de biodisponibilidad relativa varían entre 1 y 14 % (Drexler et al. 2007).

La baja bioaccesibilidad del plomo determinadas en las muestras de suelos contaminados de la zona habitacional Morales pueden explicar que la concentración promedio en la sangre en niños de la zona y señalada por Calderón et al. (2001) sea de 8,9 $\mu\text{g Pb/dL}$ sangre, la cual es inferior al promedio determinado en niños de una zona control (9,73 $\mu\text{g Pb/dL}$ sangre) que es inferior al límite recomendado por organizaciones internacionales que es de 10 $\mu\text{g Pb/dL}$ sangre.

Los valores extremos de plomo en sangre en los niños de la zona control (4,0 – 26,0 $\mu\text{g Pb/dL}$ sangre) y en Morales (5,0 – 20 $\mu\text{g Pb/dL}$ sangre) son del mismo orden, lo que indica que en San Luis Potosí existe una fuente de plomo distinta a

la del suelo contaminado y probablemente relacionada con la ingesta de alimentos cocinados en olla de barro vidriado (LAFQA, 2003); por lo que se puede concluir que los suelos contaminados de Morales no es la principal fuente de exposición al plomo y que por lo tanto no representa un riesgo de consideración a la salud.

4.6. Identificación de fases sólidas

Con el fin de explicar los valores de geodisponibilidad y bioaccesibilidad de los EPT en las muestras de suelos estudiados, se procedió a identificar las fases sólidas a las que están asociados.

Considerando que la concentración de los EPT aumenta con la disminución del tamaño de partícula (Roussel et al. 2000; Romero et al. 2007), la identificación de fases sólidas de los EPT por Difracción de rayos X (DRX) se hizo en las muestras de suelos concentradas (partículas inferiores a 0,038 mm donde se determinaron las mayores concentraciones totales de EPT). Los resultados de la DRX se presentan en el cuadro 19.

Los minerales predominantes son cuarzo (SiO_2), feldespato potásico ($\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$), calcita (CaCO_3) y yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). En la muestra M3 se logró identificar anglesita (PbSO_4). Se identificaron algunos picos de arsenolita (As_2O_3), jamesonita ($\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$), boulangerita ($\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$), heteromorfitita ($\text{Pb}_7\text{Sb}_8\text{S}_{19}$), arseniato de plomo potásico ($\text{Pb}_3\text{K}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{SO}_4)$) y plagionita ($\text{Pb}_5\text{Sb}_8\text{S}_{17}$). Sin embargo, la existencia de estas fases minoritarias requiere confirmación.

Se compararon los difractogramas de muestras de residuos y subproductos (fuente de contaminación de suelos en la zona habitacional Morales obtenidas en estudios realizados por LAFQA en 2006) con los difractogramas de las muestras de suelos contaminados. Esta comparación permite confirmar la existencia de galena (PbS), anglesita (PbSO_4), arseniato de plomo potásico ($\text{Pb}_3\text{K}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{SO}_4)$) y posiblemente arsenolita (As_2O_3) en el suelo de la zona habitacional Morales (figura 27).

Adicionalmente, en la fracción limo (0,05 – 0,002 mm) y arcilla (< 0,002 mm) de las muestras de suelo se hizo el análisis por Microscopía Electrónica de Barrido acoplada con espectrometría de Rayos X por energía dispersa (MEB-EDS).

En la fracción limo se identificaron partículas finas de color blanco en cuya composición destaca la presencia de los elementos potencialmente tóxicos como plomo, arsénico, cobre y zinc; dispersas en la matriz del suelo. La presencia de Si y Al detectada en estas partículas son debido a la presencia de cuarzo y feldespatos en la matriz del suelo. La presencia de Fe y Ca también puede deberse a la composición química de la matriz del suelo (figuras 28-32).

En la fracción arcilla se identificaron partículas finas de color blanco en cuya composición destaca la presencia plomo y fósforo dispersas en la matriz del suelo. La presencia de Si y Al detectada en estas partículas son debido a la presencia de cuarzo y feldespatos en la matriz del suelo. La presencia de Fe y Ca también puede deberse a la composición química de la matriz del suelo (figura 33).

Cuadro 19. Mineralogía por DRX

Muestras	Mineralogía por DRX
M1	Cuarzo: SiO ₂ [3-1161] Feldespato potásico posiblemente sanidino: K(Si ₃ Al)O ₈ [25-0618] Arsenolita Syn : As ₂ O ₃ [4-566]* Jamesonita FePb ₄ Sb ₆ S ₁₄ [421391]* Boulangerita Pb ₅ Sb ₄ S ₁₁ [180688]*
M2	Cuarzo: SiO ₂ [3-1161] Calcita: CaCO ₃ [50-586] Yeso: CaSO ₄ 2 H ₂ O [21-0816] Feldespato potásico posiblemente sanidino: K(Si ₃ Al)O ₈ [25-0618] Arsenolita Syn : As ₂ O ₃ [4-566]*
M3	Feldespato potásico posiblemente sanidino: K(Si ₃ Al)O ₈ [25-0618] Anglesita: PbSO ₄ [50-577] Arsenolita Syn : As ₂ O ₃ [4-566]* Heteromorfitas Pb ₇ Sb ₈ S ₁₉ [30-0693]* Arseniato de plomo potásico (Pb ₃ K ₂ (AsO ₄) ₂ (SO ₄))*
M4	Feldespato potásico posiblemente sanidino: K(Si ₃ Al)O ₈ [25-0618] Cuarzo: SiO ₂ [3-1161] Arsenolita Syn : As ₂ O ₃ [4-566]* Heteromorfitas Pb ₇ Sb ₈ S ₁₉ [30-0693]*
M5	Feldespato potásico posiblemente sanidino: K(Si ₃ Al)O ₈ [25-0618] Cuarzo: SiO ₂ [3-1161] Arsenolita Syn : As ₂ O ₃ [4-566]* Plagionita Pb ₅ Sb ₈ S ₁₇ [25-0393]*

Nota: (*) Fases por confirmar.

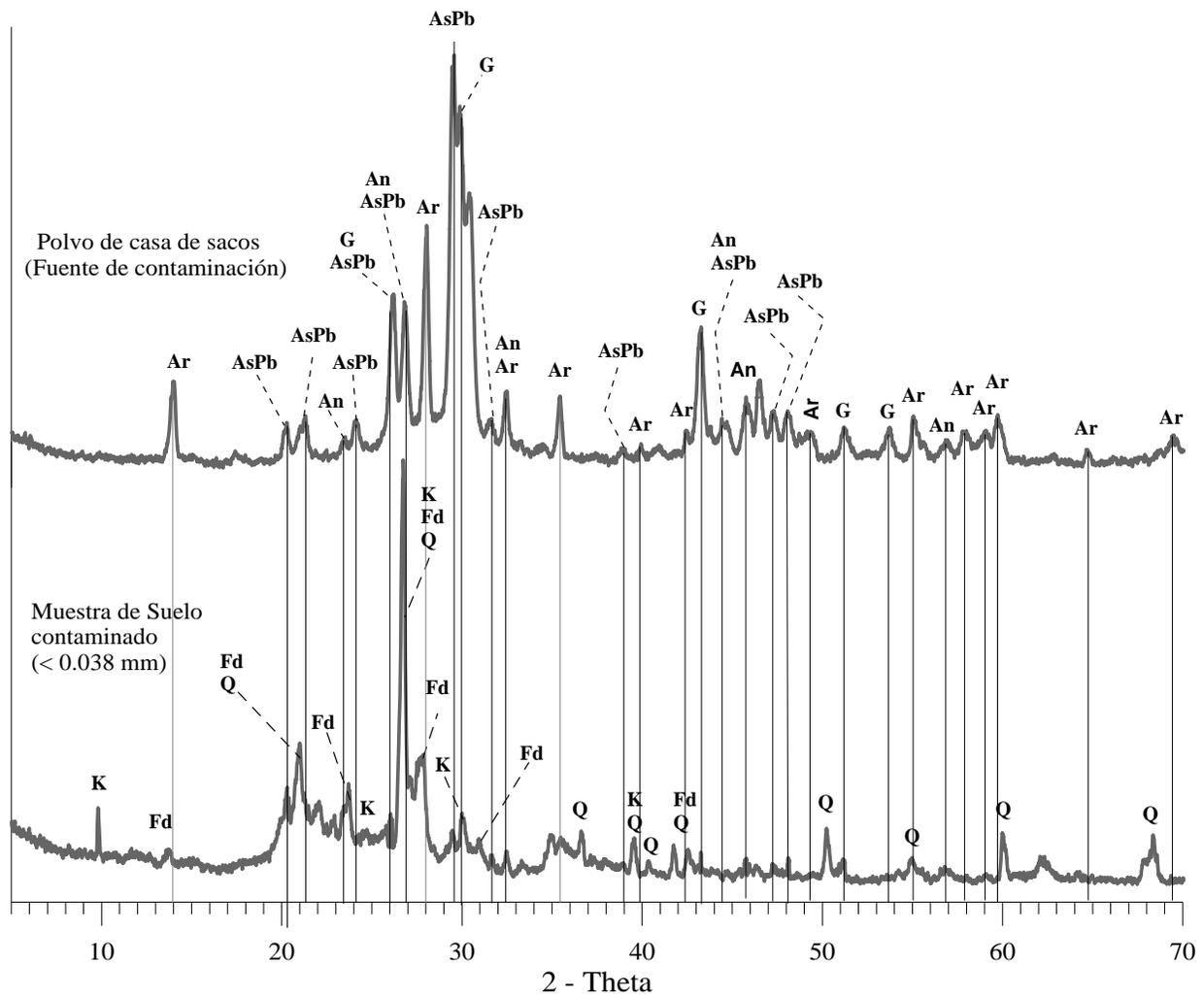


Figura 27. Patrón de XRD de las muestras compuestas de suelo comparado con el patrón de XRD de muestras de polvo de la Planta metalúrgica. Q=cuarzo, Fd=feldespato potásico, Ar=arsenolita, AsPb=arseniato de plomo potásico, An=anglesita, G=galena.

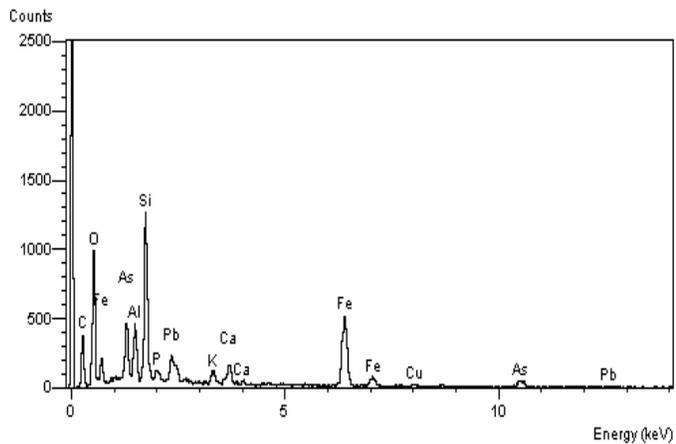
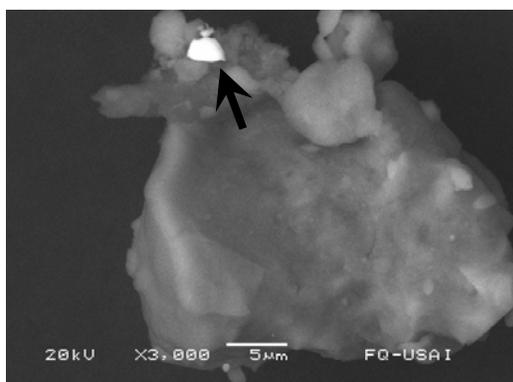


Figura 28. Análisis MEB-EDS de la fracción limo de las muestras de suelos de la zona habitacional Morales, donde se muestran partículas de Pb-As.

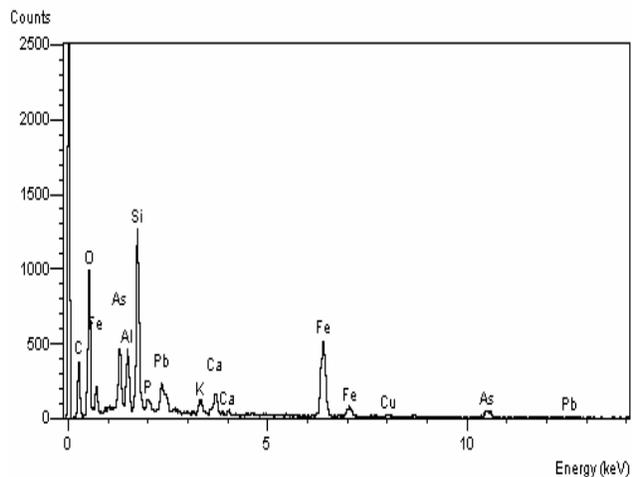
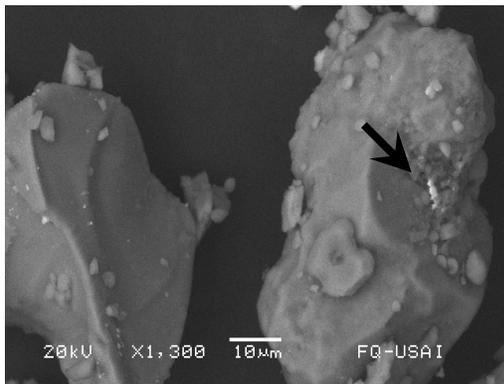


Figura 29. Análisis MEB-EDS de la fracción limo de las muestras de suelos de la zona habitacional Morales, donde se muestran partículas de Pb-As.

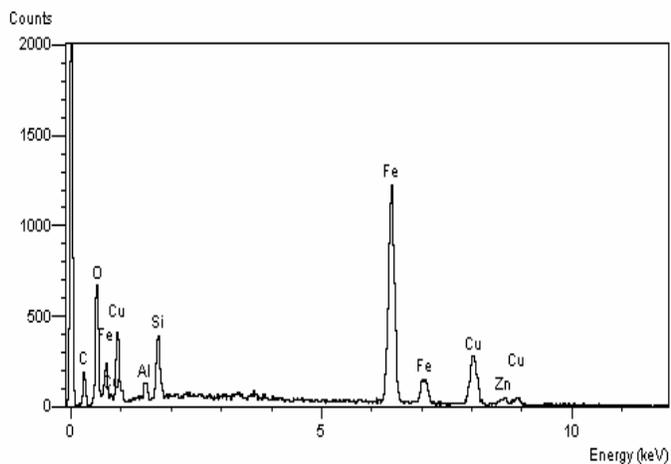
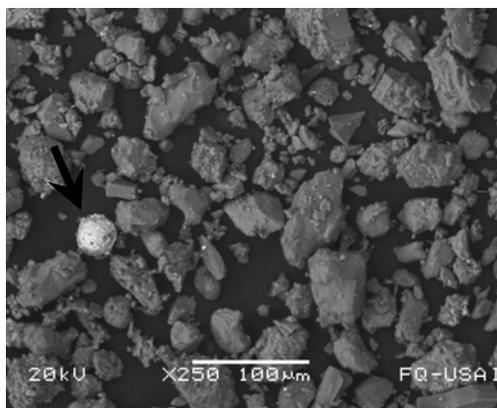


Figura 30. Análisis MEB-EDS de la fracción limo de las muestras de suelos de la zona habitacional Morales, donde se muestra la presencia de Cu-Zn en la partícula analizada.

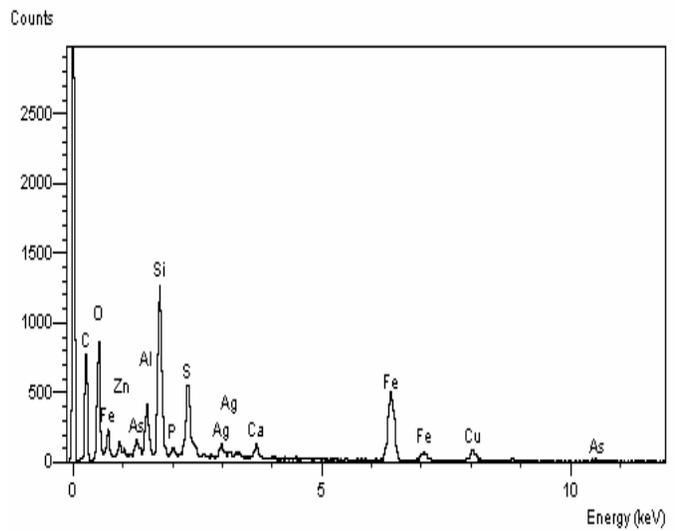
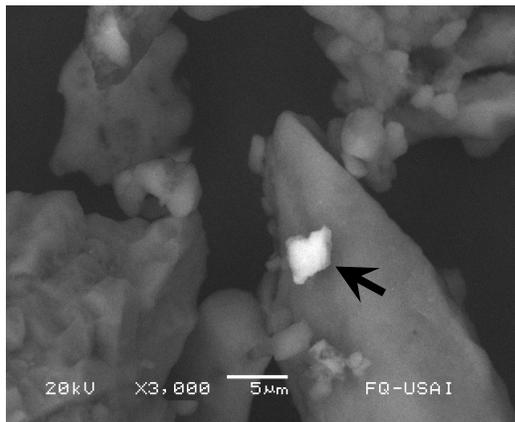


Figura 31. Análisis MEB-EDS de la fracción limo de las muestras de suelos de la zona habitacional Morales, donde destaca la presencia de As-Cu en la partícula analizada.

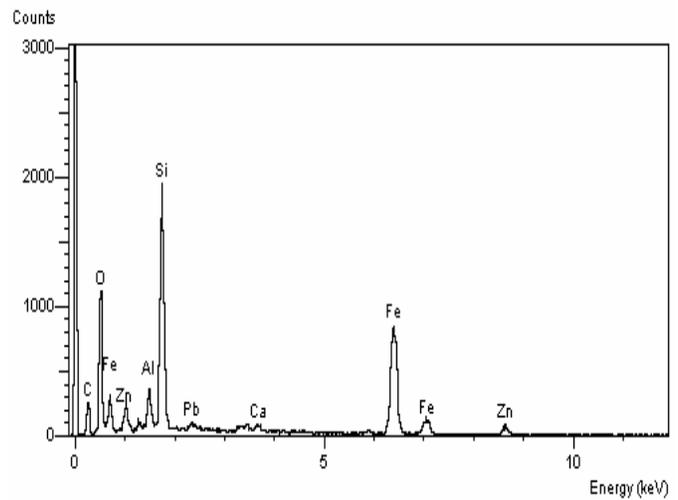
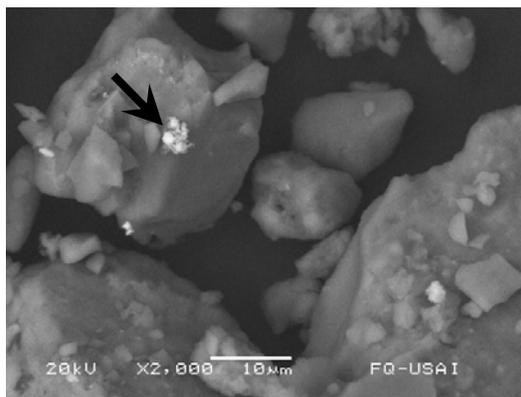


Figura 32. Análisis MEB-EDS de la fracción limo de las muestras de suelos de la zona habitacional Morales, donde destaca la presencia de Zn-Pb en la partícula analizada.

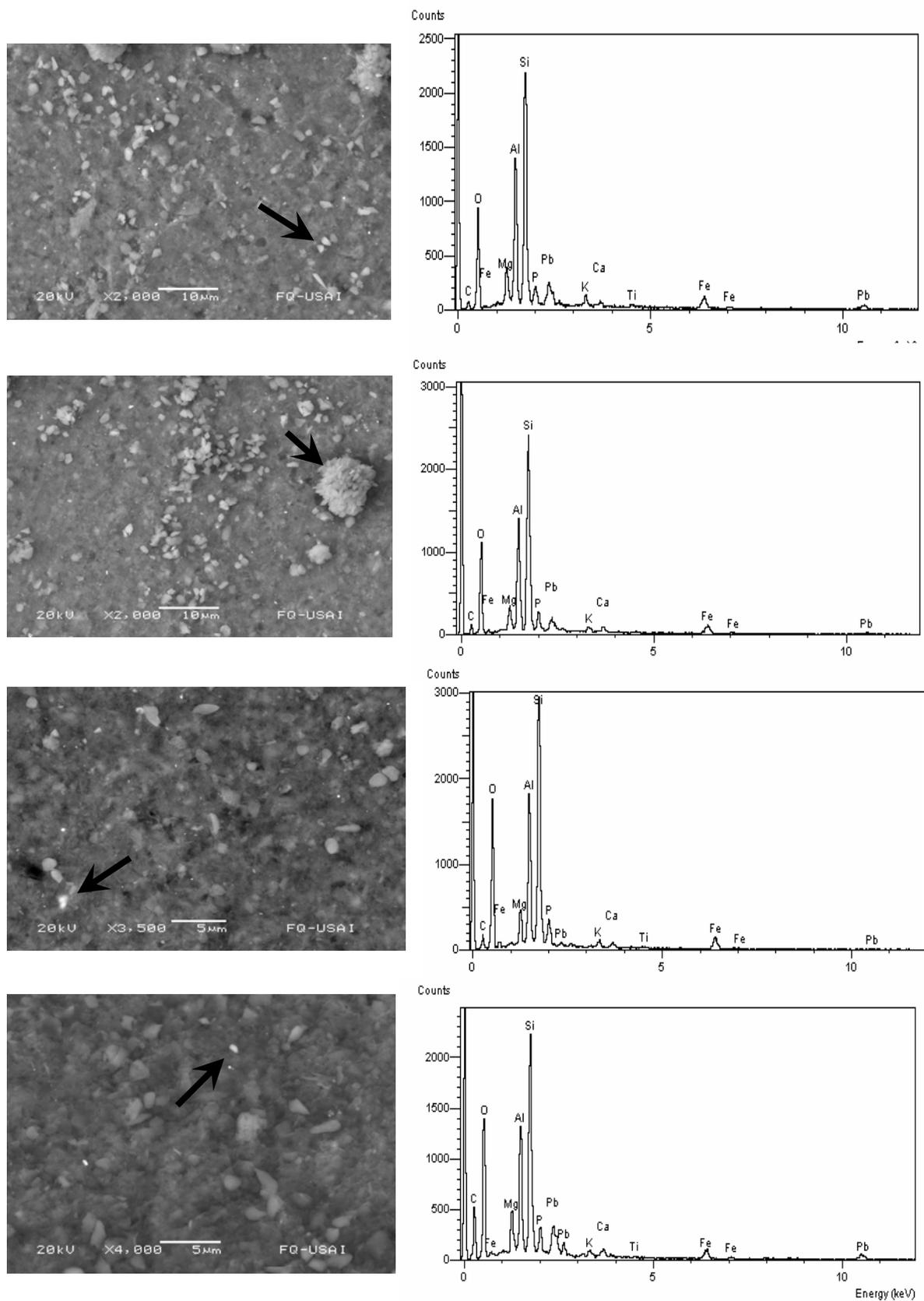


Figura 33. Análisis MEB-EDS de la fracción arcilla de las muestras de suelos de la zona habitacional Morales, donde destaca la presencia de Pb-P en la partícula analizada.

4.7. Relación de las fases sólidas identificadas con la geodisponibilidad y bioaccesibilidad.

4.7.1 Fases sólidas de Plomo

Al comparar los análisis de MEB-EDS de las muestras de suelo contaminado de la zona habitacional Morales (figuras 28, 29) con los realizados en las muestras de los residuos y subproductos de la Planta (cuya dispersión ha causado la contaminación) que se realizaron anteriormente (LAFQA, 2006), se puede observar mucha similitud (figura 34), lo cual confirma que la Planta es la fuente de contaminación y que aparentemente muchas de las fases sólidas emitidas por la planta no se han alterado en los suelos impactados, lo cual se debe probablemente a que son minerales muy estables desde el punto de vista químico como el caso del arseniato de plomo ($K_{sp}=10^{-35.4}$), galena ($K_{sp}=10^{-27.5}$) y anglesita ($K_{sp}=10^{-7.7}$), los cuales fueron identificados por DRX en las muestras de suelos estudiadas (figura 27).

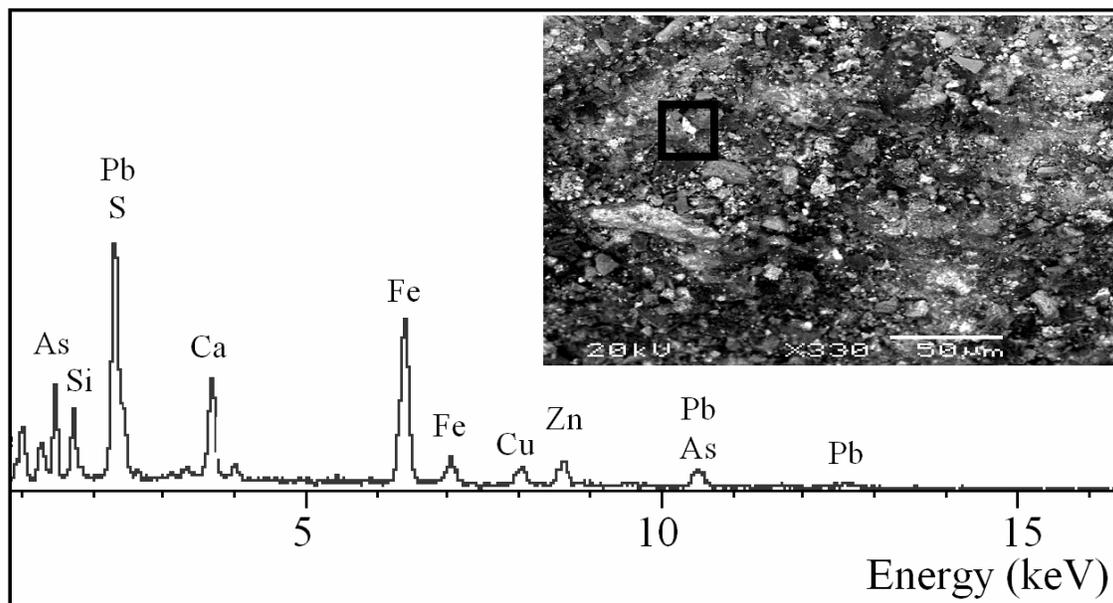


Figura 34. MEB-EDS de muestras de polvo de casa de sacos cuya dispersión ha causado la contaminación de suelos de la zona habitacional Morales. Las partículas blancas han sido identificadas como arseniatos de plomo, mineral que fue debidamente identificado por DRX (fuente: LAFQA, 2006).

Por otra parte, y como se puede observar en la figura 34, en la fracción arcilla (<0,002 mm) se identificaron partículas que se caracterizan por la presencia de Pb y P, las cuales podrían ser asociadas a minerales secundarios de fosfatos de plomo. La formación de fosfato de plomo ha sido reportada como un importante mecanismo para la inmovilización del plomo en suelos contaminados (Davis et al. 1993; Morin et al. 2001).

La presencia de fases sólidas de plomo que son químicamente estables explicaría la baja geodisponibilidad (concentración soluble no detectada) y baja bioaccesibilidad de la fase intestinal del plomo (mediana = 5,9 %) en la zona de estudio; por lo que se puede afirmar que el plomo no representa un riesgo de consideración en esta zona habitacional; lo que se corrobora con el hecho de que Calderón et al. (2000) reportaron una concentración promedio en sangre en los niños de Morales de 8,98 $\mu\text{g}/\text{dL}$ sangre, que es inferior al determinado en niños de una zona control (9,73 $\mu\text{g}/\text{dL}$ sangre) y a su vez al límite permisible de la OMS (10 $\mu\text{g}/\text{dL}$ sangre).

4.7.2 Fases sólidas de arsénico

Por MEB-EDS no fue posible identificar arsenolita, en los suelos estudiados. La arsenolita es un mineral relativamente soluble ($K_{sp} = 10^{-2.8}$) que se emite en la Planta Metalúrgica. Sin embargo, en los difractogramas se identificaron algunos picos de este mineral (figura 27); por lo que su presencia en los suelos estudiados es posible y explicaría el hecho de que el As es el único elemento geodisponible (mediana = 2,13 mg/L) y bioaccesible (mediana = 59,5 %) en los suelos de la zona habitacional Morales. Esto a su vez sería la explicación de que en la orina de los niños de la zona, Calderón et al. (2001) reportaran concentraciones promedio de 62,91 $\mu\text{g}/\text{g}$ creatinina (con valores extremos de hasta 186,21 $\mu\text{g}/\text{g}$ creatinina) que es superior al determinado en niños de una zona control de 40,28 $\mu\text{g}/\text{g}$ creatinina.

Aunque no hay límites de As en orina que indiquen afectaciones a la salud, el hecho de que los valores de As en la orina de los niños de Morales sean mayores que en los niños de la zona control, indica que en Morales puede existir un riesgo a la salud por exposición al arsénico.

Así mismo, los datos de geodisponibilidad y bioaccesibilidad del As en los suelos de estudio indican que los suelos contaminados con As en Morales pueden representar un riesgo al ambiente y salud en la zona habitacional Morales, por lo que se hace necesario aplicar los modelos de riesgo para definir si existe o no un riesgo.

4.7.3 Fases sólidas de cobre

Por MEB-EDS se identificaron partículas de As-Cu, pero no fue posible identificar a que fase sólida se asocian. Sin embargo, esto aporta evidencias de que el As y Cu están asociados lo que explicaría que el comportamiento de la bioaccesibilidad de ambos sea similar (ver sección 4.5 de este trabajo).

La geodisponibilidad del cobre es relativamente baja (mediana = 0,07 mg/L); por lo que se considera que no representa un riesgo al ambiente. Sin embargo, la bioaccesibilidad es alta (37,8 %), pero al ser un elemento esencial; las concentraciones límites con base en el riesgo a la salud son tan altas (en la Región 9 de la U.S. EPA el límite permisible de Cu para suelos de uso residencial es de 3100 mg/kg) que aunque estuviera 100 % biodisponible no representaría un riesgo a la salud.

4.7.4 Fases sólidas de zinc

Por MEB-EDS se identificaron algunas partículas que contienen Zn en asociación con Pb y Cu, pero no fue posible identificar la fase sólida en la que estén asociados. Considerando que la geodisponibilidad de este elemento es baja (no detectada) y que también la bioaccesibilidad fase intestinal es baja (mediana = 4,1 %) se puede inferir que están asociados a fases sólidas estables.

Tomando en cuenta que la geodisponibilidad y la bioaccesibilidad en fase intestinal de este elemento es baja, se considera que no representa un riesgo al ambiente y la salud. Además, el Zn, al igual que el Cu, es un elemento esencial y las concentraciones límite con base en el riesgo a la salud son tan altas (en la Región 9 de la U.S. EPA el límite permisible de Zn para suelos de uso residencial es de 23000 mg/kg) que no representarían un riesgo a la salud.

4.7.5 Fases sólidas de cadmio

Por MEB-EDS no se identificaron partículas que contengan Cd, lo cual probablemente se deba a las relativamente bajas concentraciones totales de este elemento en los suelos de estudio (25,7 – 110,4 mg/kg). Las concentraciones geodisponibles del cadmio fueron inferiores al límite de detección de las técnicas de análisis y la bioaccesibilidad es relativamente baja (mediana = 11,3 %).

Considerando que el Cd es un elemento de naturaleza tóxica y no se le conoce alguna función biológica, aunque sus concentraciones totales son relativamente bajas y la geodisponibilidad y bioaccesibilidad también, es necesario aplicar los modelos de riesgo para valorar si las concentraciones totales de Cd en el suelo de la zona habitacional Morales representan un riesgo a la salud o al ambiente.

4.8. Evaluación del riesgo

4.8.1. Riesgo a la salud humana

Considerando que As y Cd son elementos de naturaleza tóxica y que los resultados de bioaccesibilidad en los suelos indican que puede existir un riesgo a la salud en la zona habitacional Morales, se aplicaron modelos de riesgo con el fin de definir si está presente o no el riesgo a la salud en la zona de estudio.

Se utilizó la metodología descrita en la sección 2.5.1 de este trabajo. De acuerdo a la U.S. EPA (1989) y al Departamento de Defensa de los Estados Unidos (2003), se debe estimar el riesgo para efectos no cancerígenos y cancerígenos. En esta estimación se debe considerar la biodisponibilidad de los EPT evaluados. En este trabajo se utilizó la bioaccesibilidad determinada en las muestras de suelo de la zona habitacional Morales.

Los resultados obtenidos de esta modelación deben ser tomados con reservas, ya que como se mencionó anteriormente los datos de bioaccesibilidad (obtenida en pruebas “in vitro”) son mayores a los datos de biodisponibilidad (obtenida en pruebas “in vivo”) (Bruce et al. 2007; Ruby et al. 1996).

Los parámetros utilizados en la modelación se toman de la literatura internacional (U.S. EPA, 1989; ASTM, 1998). La aplicación del modelo valora el riesgo potencial a la salud de la población infantil, ya que son los más vulnerables de la comunidad debido a sus hábitos.

Efectos No Cancerígenos

Para los casos de efectos No Cancerígenos, se calcula el Índice de Peligro (HQ) a través de la siguiente ecuación:

$$HQ = \frac{I \times B}{RfD}$$

donde:

HQ: Índice de peligro (adimensional)

RfD: Dosis de referencia, (mg/kg-día)

I: Ingesta de suelos contaminados, (mg suelo/kg peso-día)

B: Biodisponibilidad

Cuando $HQ < 1$, la ingesta del elemento tóxico es inferior a la dosis de referencia y, por lo tanto, no se esperan efectos adversos en la salud y cuando $HQ \geq 1$, se considera que bajo las condiciones del modelo, hay posibilidad que la ingestión de suelo contaminado con el EPT evaluado provoque efectos adversos a la salud.

Los resultados de la modelación para estimar el riesgo a la salud (efecto No Cancerígeno) de los suelos contaminados con arsénico y cadmio se presentan en los cuadros 20 y 21.

Estos resultados muestran que en el caso del arsénico, el Índice de Peligro (HQ) es superior a 1, lo que indica que el arsénico del suelo de la zona habitacional Morales representa un riesgo a la salud (efectos No Cancerígenos). Por el contrario en el caso del cadmio, el HQ es muy inferior a 1, lo que indica que el cadmio en el suelo de la zona habitacional Morales no representa un riesgo a la salud (efectos No Cancerígenos).

Efectos Cancerígenos

Para los casos de efectos Cancerígenos, se calcula el Riesgo (R) a través de la siguiente ecuación:

$$R = (I \times B) \times SF$$

donde:

R: Riesgo (adimensional)

SF: Pendiente de cáncer ("Slope Factor"), (mg/kg-día)⁻¹

I: Ingesta de suelos contaminados, (mg suelo/kg peso-día)

B: Biodisponibilidad

La posibilidad de que ocurra cáncer (riesgo = R), se expresa como probabilidad y se aceptan valores de $1,0E-04$, lo que significa que se acepta que una persona pueda contraer cáncer, producto de la exposición al peligro, en poblaciones de diez mil habitantes.

Los resultados de la modelación para estimar el riesgo a la salud (efecto Cancerígeno) de los suelos contaminados con arsénico y cadmio se presentan en los cuadros 20 y 21.

Estos resultados indican que en el caso del arsénico, el riesgo (R) varía entre $1,2E-03$ a $6,9E-04$, lo que indica que el arsénico del suelo de la zona habitacional Morales representa un riesgo a la salud (efectos Cancerígenos). Por el contrario en el caso del cadmio, el R varía entre $3,3E-06$ y $2,6E-05$, lo que indica que el cadmio en el suelo de la zona habitacional Morales no representa un riesgo a la salud (efectos Cancerígenos).

Cuadro 20

CASO NO CANCERÍGENO

$$HQ = \frac{I \times B}{RfD} \qquad I = \frac{CS \times IR \times CF \times FI \times EF \times ED}{BW \times AT}$$

Muestra	Cs	IR	CF	FI	EF	ED	BW	AT	I	B	RfD As	HQ
	mg/kg	mg-suelo/día	kg/mg	adim	días/ año	años	kg	días	mgsuelo/kg peso-día	adim	mg/kg-día	adim
M1 FI	213,8	200	1,00E-06	1	365	6	15	10950	0,00057	0,62	3,00E-04	1,2
M2 FI	240,1	200	1,00E-06	1	365	6	15	10950	0,00064	0,62	3,00E-04	1,3
M3 FI	1157,9	200	1,00E-06	1	365	6	15	10950	0,00309	0,58	3,00E-04	6,0
M4 FI	679	200	1,00E-06	1	365	6	15	10950	0,00181	0,59	3,00E-04	3,6
M5 FI	614,3	200	1,00E-06	1	365	6	15	10950	0,00164	0,48	3,00E-04	2,6
Promedio	581,02	200	1,00E-06	1	365	6	15	10950	0,00155	0,58	3,00E-04	3,0

CASO CANCERÍGENO

$$R = (I \times B) \times SF \qquad I = \frac{CS \times IR \times CF \times FI \times EF \times ED}{BW \times AT}$$

Muestra	Cs	IR	CF	FI	EF	ED	BW	AT	I	B	SF	R
	mg/kg	mg-suelo /día	kg/mg	adim	días/ año	años	kg	días	mgsuelo/kg peso-día	adim	kg-día/mg	adim
M1 FI	213,8	200	1,00E-06	1	365	6	15	25550	0,0002	0,62	1,5	2,3E-04
M2 FI	240,1	200	1,00E-06	1	365	6	15	25550	0,0003	0,62	1,5	2,6E-04
M3 FI	1157,9	200	1,00E-06	1	365	6	15	25550	0,0013	0,58	1,5	1,2E-03
M4 FI	679	200	1,00E-06	1	365	6	15	25550	0,0008	0,59	1,5	6,9E-04
M5 FI	614,3	200	1,00E-06	1	365	6	15	25550	0,0007	0,48	1,5	5,1E-04

- Cs: Concentración total de As en suelo de la zona habitacional Morales (mg/kg)
- IR: Tasa de ingestión de suelos (niños= 200, adultos= 100) (mg-suelo/día)
- CF: Factor de conversión (CF= 1,0E-06) (adimensional)
- FI: Factor de Ingesta (FI= 1,0) (adimensional)
- EF: Frecuencia de la exposición (EF= 350 días/año)
- ED: Duración de la exposición (ED en niños = 6 y ED en adultos= 24) (años)
- BW: Peso corporal expresado en kg (BW niños= 15 y BW adultos= 70)
- AT: Tiempo promedio de exposición (No cancerígeno= 30, Cancerígeno= 70) (años)
- I: Ingesta (mg suelo / kg peso - día)
- B: Biodisponibilidad (Estimada a partir de la bioaccesibilidad ver cuadro 18 de este trabajo)
- RfD: Dosis de Referencia Oral para el As = 3,00E-04 mg/kg-día
- SF: Pendiente de Cáncer ("Slope Factor") para el As = 1,5 kg-día/mg

Cuadro 21

CASO NO CANCERÍGENO

$$HQ = \frac{I \times B}{RfD} \quad I = \frac{CS \times IR \times CF \times FI \times EF \times ED}{BW \times AT}$$

Muestra	Cs	IR	CF	FI	EF	ED	BW	AT	I	B	RfD Cd	HQ
	mg/kg	mg-suelo/día	Kg/mg	adim	días/año	años	kg	días	mgsuelo/kg peso-día	adim	mg/Kg-día	adim
M1 FI	26,7	200	1,00E-06	1	365	6	15	10950	0,00007	0,11	1,00E-03	0,01
M2 FI	25,7	200	1,00E-06	1	365	6	15	10950	0,00007	0,11	1,00E-03	0,01
M3 FI	110,4	200	1,00E-06	1	365	6	15	10950	0,00029	0,21	1,00E-03	0,06
M4 FI	52,3	200	1,00E-06	1	365	6	15	10950	0,00014	0,32	1,00E-03	0,04
M5 FI	42,2	200	1,00E-06	1	365	6	15	10950	0,00011	0,10	1,00E-03	0,01

CASO CANCERÍGENO

$$R = (I \times B) \times SF \quad I = \frac{CS \times IR \times CF \times FI \times EF \times ED}{BW \times AT}$$

Muestra	Cs	IR	CF	FI	EF	ED	BW	AT	I	B	SF	R
	mg/Kg	mg-suelo /día	Kg/mg	adim	días/año	años	kg	días	mgsuelo/kg peso-día	adim	Kg-día/mg	adim
M1 FI	26,7	200	1,00E-06	1	365	6	15	25550	0,000031	0,111	1,0	3,4E-06
M2 FI	25,7	200	1,00E-06	1	365	6	15	25550	0,000029	0,113	1,0	3,3E-06
M3 FI	110,4	200	1,00E-06	1	365	6	15	25550	0,000126	0,208	1,0	2,6E-05
M4 FI	52,3	200	1,00E-06	1	365	6	15	25550	0,000060	0,32	1,0	1,9E-05
M5 FI	42,2	200	1,00E-06	1	365	6	15	25550	0,000048	0,101	1,0	4,9E-06

- CS: Concentración total de Cd en suelo de la zona habitacional Morales (mg/kg)
- IR: Tasa de ingestión de suelos (niños= 200, adultos= 100) (mg-suelo/día)
- CF: Factor de conversión (CF= 1,0E-06) (adimensional)
- FI: Factor de Ingesta (FI= 1,0) (adimensional)
- EF: Frecuencia de la exposición (EF= 350 días/año)
- ED: Duración de la exposición (ED en niños = 6 y ED en adultos= 24) (años)
- BW: Peso corporal expresado en kg (BW niños= 15 y BW adultos= 70)
- AT: Tiempo promedio de exposición (No cancerígeno= 30, Cancerígeno= 70) (años)
- I: Ingesta (mg suelo / kg peso - día)
- B: Biodisponibilidad (Estimada a partir de la bioaccesibilidad ver cuadro 18 de este trabajo)
- RfD: Dosis de Referencia Oral para el Cd = 1,00E-03 mg/kg-día
- SF: Pendiente de Cáncer ("Slope Factor") para el Cd = 1,0 kg-día/mg

4.8.2. Riesgo ecológico

Considerando que As es un elemento de naturaleza tóxica y que los resultados de geodisponibilidad en los suelos indican que puede existir un riesgo al ambiente, en la zona habitacional Morales, se aplicaron modelos de riesgo con el fin de definir si existe o no el riesgo en la zona de estudio. Adicionalmente se valoró el riesgo ecológico para el caso del cadmio y plomo con el fin de constatar que cuando las concentraciones geodisponibles son bajas no hay riesgo ecológico.

La Norma Oficial Mexicana indica que el riesgo ecológico se puede valorar a través de la concentración geodisponible (soluble en agua) del elemento evaluado. Esta concentración soluble tiene como fundamento científico el que la fracción soluble corresponde a iones solubles y/o partículas de tamaño pequeño (<0,45 micrómetros), que pueden moverse a través de los poros del suelo y subsuelo, y representar un riesgo potencial para los cuerpos de agua y por lo tanto al medio ambiente. De acuerdo a los criterios de la Norma Oficial Mexicana (NOM-147), se considera que existe un riesgo ecológico cuando la concentración soluble de EPT (del suelo estudiado), supera la suma de la concentración de referencia soluble (indicada en la NOM-147); más la concentración soluble de fondo (las determinadas en las muestras de fondo).

Por el contrario, se considera que no existe riesgo ecológico cuando la concentración soluble de EPT (del suelo estudiado), es inferior a la suma de la concentración de referencia soluble (indicada en la NOM-147); más la concentración soluble de fondo (las determinadas en las muestras de fondo).

En el cuadro 22 se muestra la suma de las concentraciones solubles de referencia (Cs R) más las concentraciones de fondo solubles (Cs fondo), y en el cuadro 23 se comparan las concentraciones solubles de los EPT en los suelos contaminados de la zona habitacional Morales con la suma de las concentraciones solubles de fondo y de referencia.

Los resultados que se presentan en este cuadro indican que solamente la concentración soluble de arsénico del suelo (Cs Morales) supera la suma de la concentración de referencia soluble (Cs R) más la concentración soluble de fondo (Cs Fondo), lo que indica que existe riesgo ecológico debido a la presencia de As en los suelos de la zona habitacional Morales.

En el caso del Cd y Pb, la concentración soluble de estos elementos en el suelo (Cs Morales) es inferior a la suma de la concentración de referencia soluble (Cs R) más la concentración soluble de fondo (Cs Fondo), lo que indica que no existe riesgo ecológico debido a la presencia de estos elementos en los suelos de la zona habitacional Morales.

Cuadro 22. Suma de las concentraciones solubles de Fondo (Cs fondo) y de Referencia (Cs Referencia) señalada en la NOM-147.

Elemento	Concentración soluble (máxima) de fondo (Cs Fondo), mg/L	Concentración soluble de Referencia (Cs R), mg/L	Cs R + Cs Fondo mg/L
As	0,32	0,5	0,82
Cd	0,29	0,1	0,39
Cu	0,15	0,59	0,74
Pb	0,14	0,5	0,64
Zn	0,41	0,43	0,84

Cuadro 23. Comparación entre las concentraciones solubles de los suelos contaminados de la zona habitacional Morales con la suma de de las concentraciones solubles de fondo y de referencia de la NOM-157.

Elemento	Concentración soluble en los suelos de la zona habitacional Morales (Cs Morales), mg/L					Cs R + Cs Fondo, mg/L
	M1	M2	M3	M4	M5	
As	1,14	1,09	2,13	3,07	3,63	0,82
Cd	BLD	BLD	BLD	BLD	BLD	0,39
Cu	0,07	0,09	0,04	0,07	0,03	0,74
Pb	BLD	BLD	BLD	BLD	BLD	0,64
Zn	BLD	0,16	BLD	BLD	BLD	0,84

5. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones se describen a continuación:

1. CONCENTRACIONES TOTALES DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS (EPT)

1.1. Los suelos de la zona habitacional Morales están contaminados debido a las actividades de la Planta Metalúrgica. Esta afirmación se basa en el hecho de que las concentraciones totales de los EPT en las muestras de los suelos de esta zona habitacional son superiores a los valores de fondo.

1.2. Las concentraciones de As, Cd y Pb en los suelos de la zona habitacional Morales son superiores a los valores de referencia de la Norma Oficial Mexicana (NOM-147) lo cual indica un riesgo potencial a la salud humana por la presencia de estos elementos.

1.3. Las concentraciones totales de EPT en las muestras -concentradas por tamaño de partículas- son mayores en suelos tamizados ($< 38 \mu\text{m}$), lo que permite afirmar que los EPT se concentran en las partículas más finas.

2. CONCENTRACIONES SOLUBLES (GEODISPONIBLES) DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS (EPT)

2.1. En las muestras de la zona habitacional Morales, las concentraciones solubles de cadmio y plomo son inferiores al límite de detección de la técnica analítica. En el caso del zinc, con excepción de una muestra ($\text{Zn} = 0,16 \text{ mg/L}$), las concentraciones geodisponibles también son inferiores al límite de detección. En el caso del cobre se determinaron concentraciones geodisponibles muy cercanas al límite de detección ($\text{Cu} = 0,03 - 0,09 \text{ mg/L}$). Solamente en el caso del arsénico, las concentraciones geodisponibles son relativamente altas y varían entre 1,09 y 3,63 mg/L.

2.2. En general, los resultados de las concentraciones solubles indican que los EPT son más geodisponibles en los suelos contaminados de la zona habitacional Morales que en los suelos naturales no afectados por las actividades antropogénicas.

3. CONCENTRACIONES BIOACCESIBLES DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS (EPT)

3.1. Las concentraciones bioaccesibles de las muestras de suelo contaminado de la zona habitacional Morales son mayores que las determinadas en las muestras de fondo, lo que indica que los EPT en los suelos afectados por las actividades antropogénicas son más bioaccesibles y por lo tanto pueden representar un riesgo a la salud.

3.2. La biodisponibilidad de los EPT analizados depende fuertemente del pH.

3.2.1. En la fase gástrica (pH ácido) la biodisponibilidad del As y Cu es menor, con relación a la biodisponibilidad determinada en la fase intestinal (pH neutro).

3.2.2. En la fase gástrica (pH ácido) la biodisponibilidad del Cd, Pb y Zn es mayor.

4. IDENTIFICACIÓN DE FASES SÓLIDAS

4.1. No se identificaron minerales de arcilla, ni oxi-hidróxidos de Fe, Al o manganeso, que son las fases sólidas que controlan la disponibilidad de EPT por procesos de sorción, lo que indica que en los suelos de la zona habitacional Morales los procesos de sorción no son importantes en el control de la geodisponibilidad y bioaccesibilidad de los EPT.

4.2. Por DRX se identificaron algunos picos de arsenolita por lo que su presencia en los suelos estudiados es posible y explicaría el hecho de que el As es el único elemento geodisponible (mediana = 2,13 mg/L) y bioaccesible (mediana = 59,5 %) en los suelos de la zona habitacional Morales. Esto a su vez sería la explicación de que en la orina de los niños de la zona se encontraran concentraciones promedio de 62,91 $\mu\text{g/g}$ creatinina (con valores extremos de hasta 186,21 $\mu\text{g/g}$ creatinina) que es superior al determinado en niños de una zona control de 40,28 $\mu\text{g/g}$ creatinina. Aunque no hay límites de As en orina que indiquen afectaciones a la salud, el hecho de que los valores de As en la orina de los niños de Morales sean mayores que en los niños de la zona control, indican que en Morales puede existir un riesgo a la salud por exposición al arsénico.

4.3. Por MEB-EDS se identificaron partículas de As-Cu, pero no fue posible identificar a que fase sólida se asocian. Sin embargo, esto aporta evidencias de que el As y Cu están asociados lo que explicaría que el comportamiento de la bioaccesibilidad de ambos sea similar. La geodisponibilidad del cobre es relativamente baja (mediana = 0,07 mg/L); por lo que se considera que no representa un riesgo al ambiente. Sin embargo, la bioaccesibilidad es alta (37,8 %), pero al ser un elemento esencial; las concentraciones límites con base en el riesgo a la salud son tan altas, que aunque estuviera 100 % biodisponible no representaría un riesgo a la salud.

4.4. En las muestras de suelos de la zona habitacional Morales se identificaron por DRX y MEB las siguientes fases sólidas de plomo que son muy estables desde el punto de vista químico: arseniato de plomo ($K_{sp}=10^{-35.4}$), galena ($K_{sp}=10^{-27.5}$) y anglesita ($K_{sp}=10^{-7.7}$). La presencia de estas fases sólidas de plomo que son químicamente estables explicaría la baja geodisponibilidad (concentración soluble No detectada) y baja bioaccesibilidad de la fase intestinal del plomo (mediana = 5,9 %) en la zona de estudio; por lo que se puede afirmar que el plomo no representa un riesgo de consideración en esta zona habitacional; lo que se corrobora con el hecho de que se encontrara una concentración promedio en sangre en los niños de Morales de 8,98 $\mu\text{g/dL}$ sangre, que es inferior al

determinado en niños de una zona control (9,73 µg/dL sangre) y a su vez al límite permisible de la OMS (10 µg/dL sangre).

4.5. Por MEB-EDS se identificaron algunas partículas que contienen Zn en asociación con Pb y Cu, pero no fue posible identificar la fase sólida en la que estén asociados. Considerando que la geodisponibilidad de este elemento es baja (no detectada) y que también la bioaccesibilidad fase intestinal es baja (mediana = 4,1 %) se puede inferir que están asociados a fases sólidas estables. Tomando en cuenta que la geodisponibilidad y la bioaccesibilidad en fase intestinal de este elemento es baja, se considera que no representan un riesgo al ambiente y la salud.

4.6. Por MEB-EDS no se identificaron partículas que contengan Cd, lo cual probablemente se deba a las relativamente bajas concentraciones totales de este elemento en los suelos de estudio. Las concentraciones geodisponibles del cadmio fueron inferiores al límite de detección de las técnicas de análisis y la bioaccesibilidad es relativamente baja (mediana = 11,3 %).

Debido a que el Cd es un elemento de naturaleza tóxica y no se le conoce alguna función biológica, aunque sus concentraciones totales son relativamente bajas y la geodisponibilidad y bioaccesibilidad también, es necesario aplicar los modelos de riesgo para valorar si las concentraciones totales de Cd en el suelo de la zona habitacional Morales representa un riesgo a la salud o al ambiente.

5. EVALUACIÓN DEL RIESGO

5.1. Riesgo a la salud

5.1.1. Efectos No cancerígenos: El índice de peligro (HQ) para el caso del cadmio varía entre 0,01 y 0,06, que son muy inferiores al permitido (HQ = 1), lo que indica que el cadmio en el suelo de la zona habitacional Morales no representa un riesgo a la salud. En el caso del arsénico los valores de HQ varían entre 1,2 y 6,0, que son superiores al permitido (HQ = 1), lo que indica que el arsénico en los suelos de la zona habitacional Morales representa un riesgo a la salud.

5.1.2. Efectos cancerígenos: Para el caso del cadmio, el riesgo (R) varía entre 3,3E-06 y 2,6E-05, que es inferior al permitido (1,0E-04) lo que indica que el cadmio en el suelo de la zona habitacional Morales no representa un riesgo a la salud. En el caso del arsénico, el riesgo (R) varía entre 1,2E-03 a 6,9E-04, que son valores superiores al permitido (1,0E-04), lo que indica que el arsénico del suelo de la zona habitacional Morales representa un riesgo a la salud.

5.2. Riesgo ecológico

5.2.1. La concentración soluble de arsénico en suelos de la zona habitacional Morales supera la suma de la concentración de referencia soluble más la concentración soluble de fondo lo que, de acuerdo a los criterios de la Norma Oficial Mexicana NOM-147, indica que existe riesgo ecológico debido a la presencia de As en los suelos de la zona habitacional Morales.

En el caso del Cd y Pb, la concentración soluble de estos elementos en el suelo de la zona habitacional Morales es inferior a la suma de la concentración de referencia soluble más la concentración soluble de fondo lo que, de acuerdo a los criterios de la Norma Oficial Mexicana NOM-147, indica que No existe riesgo ecológico debido a la presencia de estos elementos en los suelos de la zona habitacional Morales.

6. Considerando que el arsénico representa un riesgo al ambiente y a la salud en la zona habitacional Morales se requiere implementar las medidas necesarias para disminuir la exposición.

6. REFERENCIAS

- Aguilar J., Dorronsoro C., Fernández E., Fernández J. 2004. Soil pollution by pyrite mine spill in Sapin, evolution in time. *Environmental Pollution*, **132**: 395-401.
- Aguirre A. 2001. *Química de los suelos ácidos, templados y tropicales*. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. Estado de México.
- Andra S., Sarkar D., Datta R., Saminathan S. 2006. Lead in Soils in Paint Contaminated Residential Sites at San Antonio, Texas, and Baltimore, Maryland. *Bull Environ Contam. Toxicol.*; **77**: 643-650.
- Aragón P., Torres V., Monroy F., Luszczewski K., Leyva R. 2000. Scanning electron microscope and statistical analysis of suspended heavy metal particles in San Luis Potosi, Mexico. *Atmospheric Environment* **34**: 4103-4112.
- ASTM D3987-85. 1992. Standard test method for shake extraction of solid waste in water. American Society for Testing Materials, USA.
- ASTM, 1998. American Society for Testing and Materials Standard Provisional Guide for Risk-Based Corrective Action. Designation: 104-98.
- Aubert H. and Pinta M., 1977. Trace elements in soils. Development in soil science. Elsevier scientific publishing, Amsterdam: 395.
- Basta N., and Gradwohl R. 2000. Estimation of Cd, Pb, and Zn Bioavailability in Smelter-Contaminated Soils by a Sequential Extraction Procedure. *J. of Soils Cont.* **2** [9]: 149-164.
- Batres L., Carrizales L., Calderón J., Díaz-Barriga F. 1995. Participación del barro vidriado en la exposición infantil al plomo en una comunidad industrial expuesta ambientalmente a este metal. "Intoxicación por Plomo en México: Prevención y Control" (Mauricio Hernández A. Y Eduardo Palazuelos R, Eds). Instituto Nacional de Salud Pública y Departamento de Distrito Federal.
- Blake K., Barbezat G., Mann M., 1983. Effect of dietary constituents on the gastrointestinal absorption of ²⁰³Pb in man. *Environ. Res.* [30]: 182-187.
- Boyucos, G. 1962. Hydrometer method improved for making particles size analysis of soil. *Agron. J.*: 464-465.
- Bruce S., Noller B., Matanitobua V. 2007. In vitro Physiologically Based Extraction Test (PBET) and Bioaccessibility of arsenic and lead from various mine waste materials. *Journal of toxicology and environmental health. Part A: Current issues.* **19** [70]: 1700-1711.
- Calderón J., Navarro M., Jiménez-Capdeville M., Santos-Díaz M., Goleen A., Rodríguez L., Borja A., Díaz-Barriga F. 2001. Exposure to arsenic and lead and

neuropsychological development in mexican children. Environmental Research, Section A **85**: 69-76.

Carrillo R., Cardona A. Edmundo W., 2002. Use of abstraction regime and knowledge of hydrogeological conditions to control high-fluoride concentration in abstracted groundwater: San Luis Potosí basin, Mexico. Journal of Hydrology November 5, **261**: 24-47.

Cortinas de Nava C., Mosler G. 2002. Gestión de residuos peligrosos. Programa universitario de medio ambiente. Universidad Nacional Autónoma de México, México.

Davis A., Drexler J., Ruby M., Nicholson A. 1993. Micromineralogy of mine wastes in relation to lead bioavailability, Butte, Montana. Environ. Sci. Technol.: 1415-1425.

Díaz-Barriga F., Santos M., Mejía J., Batres L., Yáñez L., Carrizales L., Vera E., Razo L., Cebrián M. 1993. Arsenic and cadmium exposure in children living near a smelter complex in San Luis Potosi, Mexico. Environ. Res. **62**: 242-250.

Drexler J., Brattin W. 2007. An In Vitro Procedure for Estimation of Lead Relative Bioavailability: With Validation, Human & Ecological Risk Assessment. **13**: 383-401.

Ettler V., Baroonet A., Jankovsky F., Gilles C., Mihaljevic M., Sebek O., Strnad L., Bezdicka P. 2005. Mineralogy of air-pollution-control residues from a secondary lead smelter: Environmental Implications. Environ Sci Technol. **39**: 9309-9316.

Ettler V., Rohovec J., Navrátil T., Mihaljevic M. 2007. Mercury distribution in soil profiles polluted by lead smelting. Bull Environ Contam. Toxicol. **78**: 12-16.

Freeman, G., Schoof R., Ruby M., Davis A., Dill J., Liao S., Lapin C., Bergstrom P. 1995. Bioavailability of Arsenic in Soil and House Dust Impacted by Smelter Activities Following Oral Administration in Cynomolgus Monkeys. Fundamental and Applied Toxicology. [28]: 215-222.

Gutiérrez, R. 1998. Evaluación de la peligrosidad de las escorias de la planta de Cobre en San Luis Potosí. Informe técnico.

Gutiérrez R., Villalobos M., Romero F., Fernández L. 2005. Natural attenuation of arsenic in semiarid soils contaminated by oxidized As wastes. In: Advances in Arsenic Research, Integration of Experimental and Observational Studies and Implications for Mitigation. American Chemical Society Symposium Series. **915**: 235- 5.

Gutiérrez R., Romero F., González H., 2007. Suelos y sedimentos afectados por la dispersión de jales inactivos de sulfuros metálicos en la zona minera de Santa Bárbara, Chihuahua, México. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 5 de julio. **2** [24]: 170-184.

Hamel S., Buckley B., Liou P. 1998. Bioaccessibility of Metals in Soils for Different Liquid to Solid Ratios in Synthetic Gastric Fluid. *Environ. Sci. Technol.* **32**[3]: 358-362.

Hesse P. 1971. *A Textbook of soil Chemical Analysis*. London. Great Britain.

Hwang Y., Bornschein R., Grote J., Menrath W., Roda S. 1997. Environmental arsenic exposure of children around a former copper smelter site. *Environ. Res.* 72-81.

INEGI, 1999. Mapa de Climas: <http://mapserver.inegi.gob.mx/geografia/espanol/estados/slp/clim.cfm>. Carta de Climas. Mapa de Geología: <http://mapserver.inegi.gob.mx/geografia/espanol/estados/slp/geolo.cfm>. Carta Geológica. Precipitación total anual: http://mapserver.inegi.gob.mx/geografia/espanol/estados/slp/precip_tot_an.cfm. CNA. Registro Mensual de Precipitación Pluvial en mm. Temperatura media anual: http://mapserver.inegi.gob.mx/geografia/espanol/estados/slp/tem_med_an2.cfm. CNA. Registro Mensual de Temperatura Media en °C.

Jackson M., Whittig L., Pennington R. 1949. Segregation Procedure for the mineralogical Analysis of Soils. *Soil Chemistry. Section 2. Soil Science Society Proceedings*.

Klaassen C., Watkins III J., 2001. *Manual de Toxicología*, 5ta edición, editorial Mc Graw Hill. 671-674.

LAFQA (Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente), 2003. Diagnóstico Ambiental de la Planta de Cobre San Luis Potosí. Proyecto residuos peligrosos. Grupo México. Marzo.

LAFQA (Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente), 2006. Especiación de arsénico en las fuentes de emisión identificadas dentro de las instalaciones de IMMSA y en la estación de monitoreo de aire ambiente de la zona habitacional Morales en San Luis Potosí, SLP. México D.F., Reporte elaborado Industrial Minera México S.A. de C.V. 120.

Martley E., Gulson B., Pfeifer H. 2003. Metal concentrations in soils around the copper smelter and surrounding industrial complex of Port Kembla, NSW, Australia. Graduate School of the Environment, Macquarie University, Sydney N.S.W., Australia a Centre d'Analyse Minerale, University of Lausanne, Lausanne, Switzerland, 14 November.

Morin G., Juillot F., Ildfonse P., Calas G., Samama J., Chevallier P., Brown G. 2001. Mineralogy of lead in a soil developed on a Pb-mineralized sandstone (Largentiere, France). *American Mineralogist.* **86**: 92-104.

NIST, 2002. (National Institute of Standards and Technology). Certificate of Analysis. Standard Reference Material 2710, Montana Soil, Highly Elevated Trace Element Concentrations. Gaithersburg, MD 20899. 18 January. <http://nist.gov/srm>.

NOM-021-SEMARNAT-2000. Establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis.

NOM-026-SSA1-1993. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al plomo (Pb). Valor normado para la concentración de plomo (Pb) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población. Diario Oficial de la Federación, México. Salud ambiental.

NOM-053-ECOL-1993. Establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción que determina a los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. Diario Oficial de la Federación, México, 22 de octubre de 1993.

NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. 2007. Establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plomo, selenio, talio y vanadio, 11 de noviembre.

Nriagu J., Pacyna J. 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water, and soils by trace metals. *Nature* **333**: 134-139.

OMS, 2001. World Health Organization. Environmental Health Criteria 221 for Zinc. Geneva, Switzerland.

Oomen A., Hack A., Minekus M., Zeijdner E., Cornelis C., Schoeters G., Verstraete W., Vandewiele T., Gragg J., Rompelberg C., Sips A., Vanwijnen J. 2002. Comparison of five in vitro digestion models to study the bioaccessibility of soil contaminants. *Environ. Sci. Technol.* **36**: 3326-3334.

Orozco J. 1980. Valorización y prevención de la posible contaminación a los acuíferos del valle de San Luis Potosí por filtración de efluentes líquidos. Planta de zinc electrolítico Industrial Minera México, S.A. de C.V. Tomo 1. Octubre 10.

Rieuwerts J., Farago M., Cikrt M., Bencko V. 2000. Differences in lead bioavailability between a smelting and a mining area. *Water Air Soil Pollut.* **122**: 203-229.

Romero F., Villalobos M., Aguirre R., Gutiérrez M. 2007. Solid-phase control on lead bioavailability in smelter-impacted soils. *Science of the Total Environment*. Geology Institute, UNAM-Mexico.

Rodríguez R., Basta N., Casteel S., Pace L. 1999. An In Vitro Gastrointestinal Method to Estimate Bioavailable Arsenic in Contaminated Soils and Solid Media. Department of Plant and Soil Sciences, Oklahoma State University, Stillwater, Oklahoma 74078. *Environ. Sci. Technol.* **4** [33]: 642-649.

Roussel C., Neel C., Bril H. 2000. Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings. *Science of the Total Environment.* **263**: 209-219.

Ruby M., Davis A., Link T., Schoof R., Chaney R., Freeman G., Bergstrom P. 1993. Development of an In vitro Screening Test to Evaluate the In vivo Bioaccessibility of Ingested Mine-Waste Lead. *Environ. Sci. Technol.* **27** [13]: 2870-2877.

Ruby M., Davis A., Schoof R., Eberle S., Sellstone C. 1996. Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test. *Environ. Sci. Technol.* **2** [30]: 422-430.

Ruby M. et al. 1999. Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health. *Environmental Science & Technology*. November. **21** [33]: 3697.

SEMARNAT (Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales), 2003. Dirección General de Energía y Actividades Extractivas. Subsecretaría de Fomento y Normatividad Ambiental. Investigación documental y evaluación de la información sobre riesgo ecológico generado por suelos contaminados con elementos potencialmente tóxicos. Preparado por CIMA (Consultoría e Investigación en Medio Ambiente S.C.). Octubre, México, D.F.

Sposito G. 1989. *The Chemistry of Soils*. University of California at Berkeley. Oxford University Press.

SSA Book. No.5 part III. 1996. Glossary of Soil Science Terms. Soil Science Society of America, USA.

Stumm W., Morgan J. 1996. *Aquatic Chemistry, equilibrium and rates in natural water*. Wiley interscience, New York, U.S.A. [3].

Traina S., Laparche V. 1999. Contaminant bioavailability in soils, sediments and aquatic environments, *in* Colloquium "Geology, Mineralogy, and Human Welfare", November 8-9, Irvine, California: Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. **96** [7]: 3365-3371.

USDA, 2006. United States Department of Agriculture Washington, DC. <http://www.usda.gov/wps/portal/usdahome>.

U.S. DDF, Department of Defense Facilities, 2003. Guide for Incorporating Bioavailability Adjustments into Human Health and Ecological Risk Assessments at U. S. Department of Defense Facilities. Part 1: Overview of Metals Bioavailability. Updated by Rosalind A. Schoof, Ph.D. US-DDF, June.

U.S. DDF Department of Defense Facilities, 2003 b. Technical Background Document for Assessing Metals Bioavailability. Part 2. Guide for Incorporating Bioavailability Adjustments into Human Health and Ecological Risk Assessments at U.S. Department of Defense Facilities. June.

U.S. EPA, 1989. (United States Environmental Protection Agency). Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS), Volume I Human Health Evaluation

Manual, Part A. Final. <http://www.epa.gov/superfund/programs/risk/sagsa/index.htm>. Washington D.C., December.

U.S. EPA 1992. Method 1311. (United States Environmental Protection Agency). Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP). From SW-846. The TCLP is designed to determine the mobility of both organic and inorganic analytes present in liquid, solid, and multiphasic wastes. USA. July.

U.S. EPA 1994. Method 1312. (United States Environmental Protection Agency). Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP 1312). From SW-846, test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods. USA. September.

U.S. EPA, 1994. Method 3051. (United States Environmental Protection Agency). Microwave Assisted Acid Digestion Of Sediments, Sludges, Soils, And Oils. USA. September.

U.S. EPA, 1995. Method 9045C. (United States Environmental Protection Agency). Soil and Waste pH to Test Methods for Evaluating Solid. <http://www.epa.gov/sw-846/pdfs/9045c.pdf>. USA. January.

U.S. EPA, 1996. Method 6010B. (United States Environmental Protection Agency). Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry. USA. December.

U.S. EPA, 2000. (United States Environmental Protection Agency). Ecological soil screening level guidance (Eco-SSL) Guidance and Documents. Draft. Office of Emergency and Remedial Response. www.epa.gov/superfund/risk/ecorisk/index.htm. Washington, DC. July 10.

U.S. EPA, 2002. (United States Environmental Protection Agency). Region 9 Preliminary Remediation Goals (PRG) Table: The Pacific Southwest. <http://www.epa.gov/region09/waste/sfund/prg/files/04prgtable.pdf>, fecha de actualización: 10/01/2002.

Valberg P., Beck B., Bowers T., Keating J., Bergstrom P., Boardman P. 1997. Issues in setting health-based cleanup levels for arsenic in soil. *Regulatory toxicology and pharmacology*. **2** [26]: 219-229. Oct.

Van Herreweghe S., Swennen R., Cappuyens V., Van Decastele C. 2002. Chemical associations of heavy metals and metalloids in contaminated soils near former ore treatment plants: a differentiated approach with emphasis on pHstat-leaching. *Physico-Chemical Geology*, K.U. Leuven, Celestijnenlaan, Department of Chemical Engineering, K.U. Leuven, de Croylaan, Belgium. *Journal of Geochemical Exploration* **76**: 113- 138.

Verma, S., 2005. Estadística Básica para el Manejo de Datos Experimentales: Aplicación en la Geoquímica (Geoquimiometría): México, D.F., Universidad Nacional Autónoma de México, 186.

Volke T., Velasco J., De la Rosa D. 2005. Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación. Publicación del Instituto Nacional de Ecología. Primera edición, junio.

Walkley A., Black I. 1932. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.* **37**: 29–38.

WRB, 2006. World reference base for soil resources (Base Referencial Mundial del Recurso Suelo) International Society of Soil Science ISSS-AISS-IBG. International Soil Reference and Information Centre ISRIC. <http://www.fao.org/ag/agl/agll/wrb/mapindex.stm>.

Wyatt C., López Q., Olivas A., Méndez R. 1998. Excretion of Arsenic (As) in Urine of Children, 7–11 Years, Exposed to Elevated Levels of As in the City Water Supply in Hermosillo, Sonora, Mexico. Centro de Investigaciones en Alimentación y Desarrollo, A.C. Hermosillo, Sonora, México. *Environmental Research, Section A* **78**: 19-24.

Yan-Chu H. 1994. Arsenic Distribution in Soils, in Nriagu, J. O. *Arsenic in the Environment*. New York, John Wiley, 93-107.

APÉNDICE

7. APÉNDICE

PROCEDIMIENTOS Y METODOLOGÍAS

A) Determinación de pH

Método de referencia: se utilizó el método electrométrico de determinación de pH en relación 1:5 suelo-agua (U.S. EPA 9045C, 1995).

Material:

- Aparato potenciómetro con electrodo de combinación termo electrón modelo 720 marca Beckman.
- Frascos de boca ancha de 100 mL de capacidad
- Agitador mecánico
- Pañuelos desechables
- Pizetas
- Balanza

Reactivos:

- Disoluciones buffer de referencia, pH 4, 7 y 10; las cuales deben cambiarse frecuentemente, ya que actúan como disoluciones nutritivas y facilitan el crecimiento de hongos.

Procedimiento:

Pesar de 10 g de suelo seco tamizado por malla de 2 mm y colocarlos en un frasco de vidrio de boca ancha.

Añadir 50 mL de agua destilada y tapar perfectamente con un tapón de plástico.

Colocar los frascos en el agitador mecánico. Agitar las muestras durante 30 minutos y dejar reposar hasta que sedimenten.

Calibrar el potenciómetro con las disoluciones de referencia y medir los valores de pH de cada muestra. Cada 10 muestras que se lean, se vuelve a calibrar el aparato.

Guardar los frascos con la suspensión para la determinación de la conductividad eléctrica.

B) Conductividad Eléctrica

Método de referencia: se utilizó el método de conductividad eléctrica de relación fija 1:5 de una suspensión de suelo-agua (SSA Book No. 5 parte III, 1996).

Material:

- Aparato digital Conductivity Meter 441 modelo Corning con electrodo corning Laboratory Conductivity Probe.
- Frascos de boca ancha de 100 mL de capacidad
- Agitador mecánico
- Pañuelos desechables
- Pizetas
- Balanza

Reactivos:

- Disoluciones estándar de KCl 0,01 y 0,001 M.

Procedimiento:

Las suspensiones 1:5 preparadas para leer el pH, se dejan reposar el tiempo necesario para que sedimenten.

Calibrar el potenciómetro con las disoluciones de referencia y leer los valores de conductividad eléctrica de cada muestra. Cada 10 muestras que se lean, se vuelve a calibrar el aparato.

C) Contenido de materia orgánica

Método de referencia: se evaluó a través del contenido de carbono orgánico mediante el método de Walkley y Black (Walkley y Black, 1932; Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000), que se basa en la extracción de carbono orgánico del suelo por medio de una disolución de dicromato de potasio y el calor de reacción que se genera al mezclarla con ácido sulfúrico concentrado.

Material:

- Matraces Erlenmeyer de 500 mL
- Bureta de 50 mL para $K_2Cr_2O_7$
- Bureta de 50 mL para $FeSO_4 \cdot 7H_2O$
- Pipeta volumétrica de 10 mL
- Probeta de vidrio de 25 mL
- Balanza analítica
- Gotero

Reactivos:

- Dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) 0,166 M o 1 N
- Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4)
- Ácido fosfórico concentrado (H_3PO_4)
- Indicador de difenilamina 0,16 %. Disolver 0,5 g de difenilamina en 20 mL de agua y añadir 100 mL de H_2SO_4 concentrado.
- Sulfato ferroso ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) 1M (aproximadamente). Disolver 278 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ en agua a la que previamente se le añadieron 80 mL de H_2SO_4 concentrado, enfriar y diluir a un litro. Esta disolución debe ser valorada con $K_2Cr_2O_7$ 1 N antes de realizar la determinación.

Procedimiento:

Pesar 0,5 g de suelo seco y pasado por un tamiz de 0,5 mm y colocarlo en un matraz erlenmeyer de 500 mL. Procesar un blanco con reactivos por triplicado.

Adicionar exactamente 5 mL de dicromato de potasio 1 N girando el matraz cuidadosamente para que entre en contacto con todo el suelo.

Agregar cuidadosamente con una bureta 10 mL de H_2SO_4 concentrado a la suspensión, girar nuevamente el matraz y agitar de esa forma durante un minuto. Dejar reposar durante 30 minutos sobre una lámina de asbesto o sobre una mesa de madera.

Añadir 100 mL de agua destilada Añadir 5 mL de H_3PO_4 concentrado.

Adicionar 0,5 mL (de 5 a 10 gotas) del indicador de difenilamina.

Titular con la disolución de sulfato ferroso gota a gota hasta un punto final verde claro.

D) Textura

Método de referencia: se utilizó el método de Boyoucos (hidrómetro), que es un método cuantitativo para poder determinar los porcentajes de arcilla, limo y arena en el suelo así como su clase textural (Boyoucos, 1962).

Material:

- Hidrómetro
- Mezclador eléctrico
- Probetas de 1000 mL
- Termómetro
- Varilla de agitación
- Balanza digital
- Cronómetro
- Vaso berzelius de 600 mL
- Varillas de vidrio
- Baño maría

Reactivos:

- Peróxido de hidrógeno
- Disolución de calgón: hexametáfosfato de sodio $(\text{NaPO}_3)_6$ 0,4 N, ajustado a pH 11 con NaOH.
- Disolución de HCl 1 N

Procedimiento:

Pesar de 55 a 60 g de suelo seco tamizado por malla de 2 mm en vaso berzelius, humedecer el suelo, agregar 20 mL de peróxido de hidrógeno y colocar los vasos en baño María. Agregar nuevamente 20 mL de peróxido, si existe efervescencia agregar otros 20 mL.

Lavar el suelo con agua y evaporar en estufa o en baño María.

Del suelo seco se pesan 50 g y coloca en vaso del mezclador eléctrico. Agregar 10 mL de calgón y agua hasta la segunda marca del vaso. Agitar por 5 minutos en muestras arenosas y hasta 30 minutos en muestras muy arcillosas.

Verter el contenido en las probetas y aforar con agua destilada, dejar reposar toda la noche y ver si la muestra no presenta problemas de floculación, si esto ocurre, sacar el sobrenadante claro y nuevamente agregar 10 mL de calgón, aforar y dejar reposar hasta que deje de ocurrir la floculación.

Agitar con la varilla por un minuto. Introducir el hidrómetro y tomar lecturas a los 40 segundos y a las 2 horas y la temperatura a esos dos tiempos. Realizar un blanco.

Cálculos:

$$\% \text{ limos y arcillas} = \frac{\text{lectura a los 40 seg} - \text{lectura del blanco a los 40 seg}}{\text{peso del suelo seco}} \times 100$$

$$\% \text{ arcillas} = \frac{\text{lectura a las 2 horas} - \text{lectura del blanco a las 2 horas}}{\text{peso del suelo seco}} \times 100$$

$$\% \text{ arena} = 100 - \% \text{ limos y arcillas}$$

$$\% \text{ limos} = \% \text{ limos y arcillas} - \% \text{ arcillas}$$

Se deben hacer correcciones de las lecturas, por cada grado arriba de 20 °C se agrega 0,2 a la lectura y por cada grado abajo se resta 0,2.

Se realiza la clasificación textural con el triángulo de texturas.

E) Capacidad de Intercambio Catiónico

Método de referencia: se utilizó el método de extracción con acetato de amonio y sodio, usando sodio como ión índice (Hesse, 1971).

Material:

- Centrífuga
- Tubos de centrífuga de 50 mL con fondo redondo
- Agitador mecánico
- Matraces volumétricos de 100 mL
- Espectrofotómetro de flama

Reactivos:

- Disolución de acetato de sodio 1 M: disolver 136 g de acetato de sodio trihidrato en un litro de agua destilada, empleando un matraz aforado y ajustarlo a un pH de 8,2 agregando unas gotas de ácido acético o de disolución de hidróxido de sodio.
- Disolución de acetato de amonio 1 M: añadir 57 mL de ácido acético glacial (99,5 %) y 68 mL de hidróxido de amonio concentrado a 800 mL de agua destilada, mezclar completamente, ajustar a pH 7, añadiendo más hidróxido de sodio si es necesario y aforar a 1 L con agua destilada.
- Alcohol isopropílico, metílico o etílico (CH₃CH₂OH) al 95 % grado industrial.

- Arena libre de sodio: Se lava la arena limpia con ácido clorhídrico al 10 %, se enjuaga con agua destilada y finalmente se tamiza a mallas 40-100.

Procedimiento:

Pesar 5 g de suelo pasado por malla de 2 mm y 10 g de arena y colocarlos en un tubo de centrífuga de 50 mL. Añadir 30 mL de la disolución de acetato de sodio y agitar los tubos durante 5 minutos en el agitador mecánico. Centrifugar los tubos a 200 rev/s por 5 minutos o hasta que el líquido sobrenadante sea claro. Decantar el líquido y desecharlo. Repetir la agitación, centrifugación y decantación 3 veces más con la misma cantidad de la disolución de acetato de sodio en porciones frescas.

Agitar el suelo con 30 mL de etanol al 95 % por 5 minutos, centrifugar, decantar el líquido y desecharlo, repetir el lavado con etanol 3 veces.

Finalmente extraer el suelo con 3 porciones de 30 mL de la disolución de acetato de amonio y coleccionar los extractantes en un matraz volumétrico de 100 mL, ocasionalmente es necesario filtrar los extractantes después de la centrifugación.

Diluir los extractantes combinados a 100 mL con la disolución de acetato de amonio y determinar el contenido de sodio, preferiblemente por espectrofotometría de flama.

Cálculos:

$$\text{CIC (meq/100 g suelo)} = \frac{10 \times (\text{concentración de Na en meq/L})}{\text{peso de la muestra}}$$

F) Método de Digestión

Método de referencia: U.S. EPA 3051, Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments Sludges, Soils and Oils, 1994.

Procedimiento:

- 1) Se pesaron 0,5 gramos de las muestras de suelo tamizadas por malla de 2 mm (malla 10) y molidos con un molino de bolas de ágata durante 5 minutos, de 0,250 mm (malla 60) y de 0,038 mm (malla 400).
- 2) Se adicionaron 10 mL de HNO₃ concentrado (reactivo Baker ACS).
- 3) Se realizó la digestión en el horno de microondas marca CEM modelo MARSX. Programa utilizado: 3051LAFQA – HP500.
- 4) Se dejaron enfriar las muestras.
- 5) Se filtraron con papel filtro marca Albet # 145, realizando lavados con agua desionizada.
- 6) Se aforó en matraz de 50 mL con agua desionizada. Las muestras ya digeridas se envasaron y se etiquetaron.
- 7) Se realiza un blanco y una muestra de referencia, que en este caso se utilizó Montana Soil 2710 con concentraciones elevadas de elementos traza (US Department of Commerce National Institute of Standard and Technology Gaithersburg, MD20899).

Este método de extracción en microondas es diseñado para imitar la extracción usando el calentamiento convencional con ácido nítrico, o alternativamente, ácido nítrico (HNO₃) y ácido clorhídrico (HCl), de acuerdo a los métodos EPA 200.2 y 3050, ya que estos se tratan de la descomposición no total de la muestra, pero de una digestión ácida muy fuerte que disuelve casi todos los elementos que podrían llegar a ser ambientalmente disponibles, entonces es una descomposición parcial, y las concentraciones no podrían reflejar el contenido total en la muestra.

G) Concentraciones totales

Método de referencia: EPA 6010B (1996).

Primero, se realiza el método de digestión, que se muestra en el inciso f.

Posteriormente se determinan las concentraciones totales de EPT mediante el ICP-AES (Espectrómetro de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente), cuyas características se muestran en el inciso h.

H) Características del Equipo ICP

Para el análisis de EPT

Equipo: ESPECTRÓMETRO DE EMISIÓN ATÓMICA DE PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP)-AES

Marca: Thermo Electron Corporation

Modelo: IRIS INTREPID II XSP, No. de serie: 12414

Características: Simultáneo, Duo (ángulo de visión radial y axial), software TEVA, cobertura de longitud de onda: 165-1050 nm, rejilla de difracción tipo Echelle, detector de estado sólido tipo CID (Charge Injection Device)

I) Concentraciones solubles

El método para analizar la fracción soluble es el modificado de ASTM D3987-85 (1992), Standard Test Method for Shake Extraction of solid Waste with water, en las características del agua de extracción; es un procedimiento para lixiviar suelos con agua en equilibrio con CO₂ atmosférico (H₂O-CO₂) a pH 5.5 que permite obtener una disolución acuosa para analizar los compuestos lixiviados, este método se describe a continuación:

Material:

- Agitador. Se puede utilizar cualquier equipo de agitación que gire sobre su eje central a una velocidad de 29 ± 2 rpm.
- Membranas Millipore de 0,45 μ m de apertura.
- Potenciómetro: Medidor de pH con una exactitud de $\pm 0,1$ unidades a 25 °C.
- Frascos de politetrafluoroetileno de boca ancha, con suficiente capacidad para contener la muestra de suelo, el reactivo de extracción y espacio para que se puedan agitar y que puedan cerrarse herméticamente.
- Balanza analítica.

Procedimiento:

- 1) Se pesan 7 gramos de las muestras de suelo tamizadas por malla de 2 mm (malla 10) y molido con un molino de bolas de ágata durante 5 minutos y se colocan en los frascos.
- 2) Se prepara la disolución extractante agua-CO₂ a pH $5,5 \pm 0,2$:
 - a) Calcular el volumen de agua destilada necesaria para llevar a cabo el total de las extracciones considerando duplicados o triplicados y un 25 % de exceso.
 - b) Burbujear aire en el agua destilada hasta alcanzar un pH de $5,5 \pm 0,2$. En caso de que burbujeando aire no se logre alcanzar fácilmente el pH de $5,5 \pm 0,2$, se pueden adicionar pequeños volúmenes de una disolución de HCl 0,01 N. La disolución extractante se debe utilizar lo más pronto posible. Si el pH es $< 5,5$ no se requiere ajustarlo.
- 3) Añadir disolución extractante a las muestras de suelos, hasta que alcance una relación equivalente en mL de disolución a 20 veces el peso en gramos del peso de la muestra, por lo que en este caso se agregaron 140 mL de la disolución.
- 4) Agitar la mezcla continuamente por $18 \pm 0,25$ horas a temperatura ambiente.
- 5) La velocidad de agitación recomendada es de 29 ± 2 rpm.
- 6) Terminada la agitación, abrir el recipiente y registrar cualquier cambio que se observe en la fracción sólida o en el sobrenadante.
- 7) Dejar reposar la muestra durante 5 minutos y separar la fase acuosa de los sólidos más pesados por centrifugación.
- 8) Filtrar la mezcla al vacío o presión utilizando una membrana de $0,45 \mu\text{m}$. Si la velocidad de filtrado fuera muy lenta, se puede utilizar un filtro menos cerrado, pero este cambio se debe tomar en cuenta cuando se realice la cuantificación de los elementos normados.
- 9) Medir el pH $5,5 \pm 0,2$ del extracto recolectado. Preparar inmediatamente las disoluciones para el análisis de cuantificación de los elementos, las cuales se pueden preservar en refrigeración a $4 \text{ }^\circ\text{C}$ por un período máximo de 14 días. Es recomendable realizar la cuantificación de los elementos lo más rápido posible.
- 10) Realizar por lo menos un ensayo en blanco por cada 5 extracciones que se lleven a cabo, cuidando de aplicar las mismas condiciones que las de las muestras de suelos.

Posteriormente se determinan las concentraciones solubles de EPT mediante el ICP-AES (Espectrómetro de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente), cuyas características se mostraron en el inciso H.

Diagrama de flujo para determinar la geodisponibilidad de los EPT:

