

GESTIÓN DEL PROCESO DE TÉCNICA DIAGNÓSTICA SOBRE EL RIESGO QUE REPRESENTA EL CADMIO EN EL SUELO

Gerardo Avendaño Prieto

Universidad EAN, Bogotá, Colombia, gavendanop@ean.edu.co

Maritza Reyes Guzmán

Universidad de La Salle, Bogotá, Colombia, mreyes@unisalle.edu.co

ABSTRACT

The cadmium is a toxic metal that can generate serious problems for the human health. This work is about the development of an experimental method that allows to get an approximate diagnosis of percentage of the cadmium present in the soil, which could introduce into the metabolism of the plants and in this way to enter in the food of the people that consumes agricultural products. The results indicate that exists a potential moderate risk because of the 18 % of the cadmium present in the soil might be mobilized and incorporated in the plants.

Keywords: cadmium, diagnosis, risk, soil.

RESUMEN

El cadmio es un metal tóxico que puede generar problemas graves para la salud humana. Este trabajo ofrece una mirada a la gestión del proceso relacionada con el desarrollo de una técnica experimental que permita hacer un diagnóstico aproximado de qué porcentaje del cadmio presente en el suelo podría introducirse en el metabolismo de las plantas para finalmente llegar a la población que consume productos agrícolas. Los resultados indican que existe un riesgo potencial moderado, ya que el 18% del cadmio que está presente en el suelo podría mobilizarse e incorporarse en las plantas.

Palabras claves: cadmio, diagnóstico, riesgo, suelo.

1. INTRODUCCIÓN

Dentro de la gestión de procesos es importante la detección temprana de los posibles riesgos. Para lograr esto en una matriz tan compleja como el suelo, el primero y más importante paso es estudiar exhaustivamente el comportamiento natural del sistema; esto involucra la identificación de los residuos tóxicos acumulados en el suelo, los mecanismos de acumulación y liberación de elementos contaminantes y de los factores que rápidamente pueden producir importantes cambios físicoquímicos en el suelo.

Este trabajo, a través de la gestión de procesos, pretende dar una técnica de diagnóstico que permita cuantificar de manera aproximada, qué porcentaje del cadmio que está contenido en el suelo, sería susceptible de liberarse y quedar disponible para organismos y plantas, constituyéndose en un potencial riesgo ambiental.

2. CONTAMINACION POR METALES PESADOS

Las fuentes antropogénicas de las que provienen los metales pesados contenidos en la capa superficial del suelo, están dadas por deposiciones atmosféricas, escorrentía de aguas contaminadas, riego con aguas residuales, acumulación de desechos y basuras y el uso inadecuado en la agricultura de fertilizantes, plaguicidas y productos similares. Debido a su fuerte sorción a la materia sólida, estos elementos se acumulan fácilmente y muchas veces sus niveles tóxicos son alcanzados y en algunos casos excedidos. Como resultado, la función protectora del suelo puede verse sobrepasada provocando la liberación de iones metálicos hacia la solución del suelo, alterando directamente el normal metabolismo de plantas y organismos, o migración hacia corrientes de aguas

subterráneas y superficiales desequilibrando al ecosistema en general. Es así como la acumulación gradual de metales pesados constituye de por sí un serio problema, puesto que una inesperada y rápida movilización de los metales acumulados podría producir un desastre ambiental, (*Stigliani et al, 1991*).

Estudios previos relacionados con la determinación de niveles de metales pesados, arrojaron resultados preocupantes en cuanto a que se encontraron contenidos de cadmio, que superan los promedios mundiales; esto deja ver que existe un riesgo ecológico potencial para el normal desarrollo de la flora, la fauna y la enorme población humana que consume productos agrícolas cultivados en estos suelos.

La concentración de metales pesados en el suelo depende básicamente de la forma en que estos elementos se muevan dentro del sistema natural. Los mecanismos de movilidad, transporte y distribución están íntimamente ligados con la forma química y con las interacciones fisicoquímicas que estos metales sostengan con las demás especies del medio. Estos mecanismos básicamente son procesos de dilución, sorción, precipitación, oclusión, migración, acomplejamiento, difusión en los minerales, unión con constituyentes orgánicos, absorción por la microbiota y volatilización, entre otros (*Chao, 1984*).

Debido al enorme deterioro que en los últimos años han sufrido los suelos de Colombia y considerando la notable importancia que tiene a nivel nacional la región geográfica de la Sabana de Bogotá, como una de las zonas más pobladas del país, donde el suelo ha sufrido importantes cambios en sus propiedades como consecuencia del crecimiento no controlado de la zona urbana, de la industrialización, de la contaminación del río Bogotá, del aprovechamiento agrícola no planificado y del pésimo manejo de desechos tóxicos, además de la influencia de los fuertes cambios climáticos, junto con los escasos mecanismos de control ambiental, se ha venido desarrollando una serie de estudios orientados a evaluar la contaminación por metales pesados en estos suelos.

3. CONTAMINACIÓN POR CADMIO

El cadmio, Cd, es un elemento más móvil que el plomo, Pb y el cobre, Cu, debido a su baja afinidad por las formas adsorbentes. Las formas más comunes de Cd son solubles o adsorbidas en la fase sólida del suelo, evitando la precipitación en la mayoría de los suelos, cantidades extremadamente altas se pueden encontrar en forma de fosfatos y carbonatos. Por lo general, la adsorción del Cd aumenta a medida que aumenta el pH, sin embargo, son la composición de la materia orgánica y de la fase mineral del suelo, las que ejercen significativamente en su especiación; por ejemplo, suelos con altos contenidos de materia orgánica y/o óxidos de hierro adsorben más Cd que los que tienen grandes cantidades de arcillas tipo 2:1, aunque tengan alta capacidad de intercambio iónico, CIC (*Taylor, et al, 2010*).

En general, la estabilidad de los complejos orgánicos que forma el Cd en la fase sólida es baja en comparación a los que forman elementos como el Cu y el Pb.

4. METODOLOGÍA

Se estudiaron 17 puntos de muestreo de suelos de la Sabana de Bogotá pertenecientes a las Asociaciones Río Bogotá-Nemocón. Se tomaron muestras por cada horizonte que se encontraba diferenciado por color y textura, hasta llegar al horizonte C, o bien hasta encontrar el nivel freático. Las muestras se recolectaron usando un barreno manual tipo Auger, especial para suelos arcillosos.

Según el Manual de Métodos del Laboratorio del IGAC (1990), las muestras de suelos se secaron a temperatura ambiente, se trituraron en mortero de porcelana, se tamizaron en malla 10. Cada muestra se tamizó en malla 80 para la posterior determinación de los contenidos de cadmio.

Se utilizó un diseño estadístico aleatorio, estratificado, anidado, desbalanceado, en cuatro niveles, recomendado por su eficiencia para estudios geoquímicos ambientales regionales y globales.

4.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

El pH se midió haciendo mezcla de suelo-agua en proporción 1:1 (P/V). La CIC se determinó por tratamiento con acetato de amonio 1,0 N a pH 7,0, lavados con etanol al 95%, NaCl al 10%, adición de formaldehído neutro y titulación con solución de NaOH 0,1N.

4.2 DETERMINACIÓN DEL CARBONO ORGÁNICO

Usando el método de Walckley-Black, se pesaron de 0,1 a 0,5 g de suelo, se transfirieron a un erlenmeyer en el que se adicionaron 10 mL de $K_2Cr_2O_7$ 1,0 N y 20 mL de H_2SO_4 concentrado. Después de dejar en reposo y enfriar hasta temperatura ambiente, se agregaron 200 mL de H_2O destilada y 10 mL de H_3PO_4 al 85% (P/V); posteriormente se cuantificó la materia orgánica oxidada mediante titulación con solución de $Fe(SO_4)_2(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$ 1,0 N y ortofenantrolina como indicador.

4.3 DETERMINACION DEL CONTENIDO DE CADMIO

Se pesaron 0,5g de suelo y se trataron con 10mL de agua regia (mezcla de HNO_3 concentrado y HCl concentrado, en proporción 3:1), durante 24 horas, con agitación constante, posteriormente se centrifugaron y filtraron. En el extracto de cada muestra se determinó el contenido de cadmio por espectrofotometría de absorción atómica.

4.4 CUANTIFICACION DEL CADMIO CONTENIDO EN LA FRACCIÓN ORGÁNICA DEL SUELO

Se pesaron 5,0 g de suelo, se adicionaron 50 mL de una solución de mezcla de $Na_4P_2O_7$ 0,1 M y NaOH 0,5M. Se agitó vigorosamente, se centrifugó y se filtró al vacío con membrana. En el extracto de cada muestra se determinó el carbono orgánico mediante el Método de Walckley-Black, por oxidación con $K_2Cr_2O_7$ 1,0 N en medio ácido y posterior titulación con solución ferrosa de la misma manera como se cuantificó el carbono orgánico total. Se cuantificaron los contenidos de cadmio en las muestras por Espectrofotometría de Absorción Atómica.

4.5 CUANTIFICACION DEL CADMIO MOVILIZABLE

Para cuantificar el cadmio que fácilmente puede movilizarse en el suelo, se pesaron 2,0 g de suelo, se adicionaron 20 mL de solución del extractante ácido etilendiamino tetraacético, sal disódica (EDTA) 0,02M en mezcla con acetato de amonio (AcA) 0,01M a pH 4,5 con agitación constante, posteriormente se centrifugaron y filtraron. En el extracto de cada muestra se determinó el contenido de cadmio por espectrofotometría de absorción atómica.

5. RESULTADOS

Los suelos son moderadamente profundos, limitados por la presencia de horizontes ricos en arcilla muy fina y nivel freático fluctuante, inundables en épocas de invierno.

La mayoría de los suelos estudiados tienen una acidez comprendida entre muy ácida y débilmente ácida, según Tabla de Troug, reportada por Fassbender, (1982), con un valor promedio de todos los puntos de pH 5,62

En general, los suelos tienen valores altos de CIC, con valores 21,0 hasta 49,0 $cmol(+)/Kg$ de suelo, de acuerdo con ICA (1992), valores mayores a 20 $cmol(+)/Kg$ de suelo, son considerados altos, esto se debe posiblemente a

la influencia de una mayor proporción de arcillas del tipo 2:1 en sus estructuras y al contenido de sustancia húmicas, lo que supone una buena capacidad de retención de metales pesados en el suelo. Se encontró que la CIC de los suelos está directamente relacionada con el contenido de materia orgánica, obteniéndose un coeficiente de correlación de Spearman de 0,600**, altamente significativo; por esta razón, los horizontes A, donde se concentra la mayor cantidad de materia orgánica, que disminuye con la profundidad en el perfil del suelo, tienen mayor CIC.

Los suelos estudiados presentan altos (mayor a 10%), medios (de 5 a 10%) y bajos (menor al 5%) contenidos de materia orgánica, de acuerdo con la clasificación del ICA (1992). En general se observa que la materia orgánica se concentra en el horizonte A y disminuye en los horizontes más profundos.

Los resultados sobre la determinación del carbono orgánico extraído con pirofosfato alcalino indican una gran proporción de materia orgánica contenida en los suelos (Said Muhammad, et al, 2011).

Inicialmente se hizo un ataque ácido de los suelos con agua regia, con el fin de determinar el contenido total de cadmio en el suelo, encontrándose contenidos entre 1,9 y 20,0 mg/kg, con un promedio de 3,8 mg/kg incluyendo todas las muestras.

En la fracción orgánica extraída con pirofosfato alcalino se determinó que el Cd entre 0,01 y 3,76 mg/Kg con un promedio de 0,90 mg/Kg con un promedio de 0,90 mg/Kg. Como se muestra en la Figura No. 1, se obtuvo un coeficiente de correlación significativo de 0,528**, entre el contenido de cadmio total y el cadmio que está presente en la fracción orgánica del suelo que fue extraída usando pirofosfato alcalino.

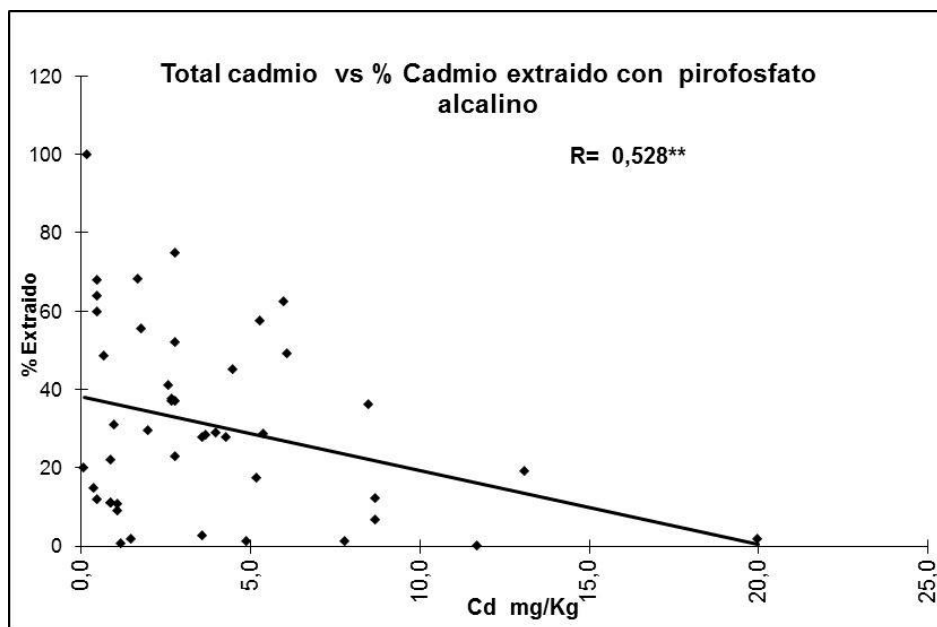


Figura 1: Cantidad de cadmio extraído con pirofosfato alcalino respecto a su contenido total.

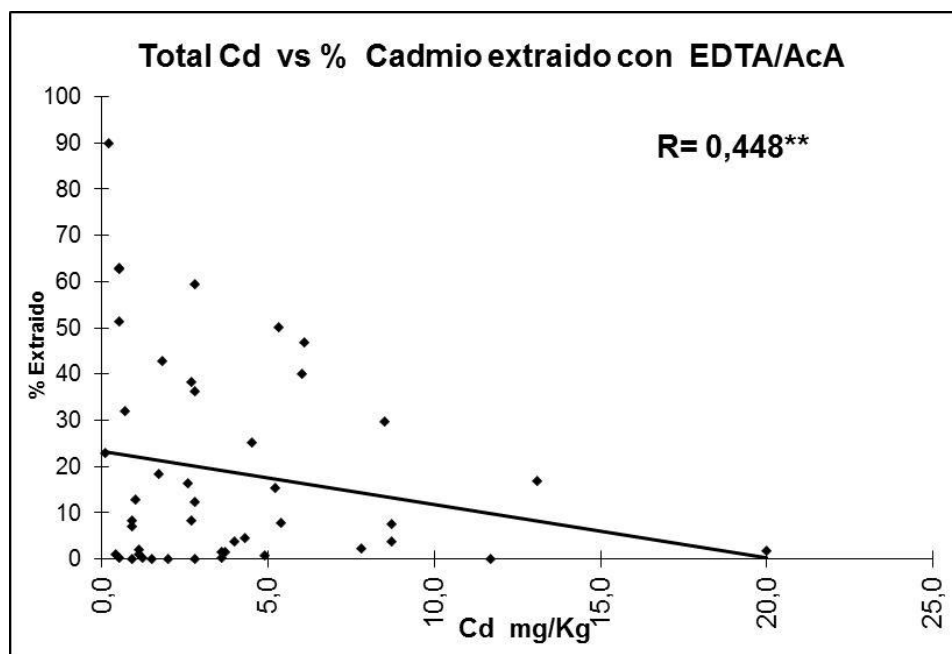


Figura 2: Cantidad de cadmio extraído con EDTA-AcA, respecto a su contenido total.

En la extracción de cadmio asociado a la fracción movilizable por el método de Lakanen-Erviö, usando mezcla de EDTA 0,02M y $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0,01M, en relación suelo:extractante 1:10, a pH 4,5, se determinó el contenido de cadmio con algunas concentraciones por debajo del límite de detección del equipo hasta contenidos de 2,86 mg/Kg con un promedio de 0,54 mg/Kg. Como se muestra en la Figura No. 2, se obtuvo un coeficiente de correlación significativo de 0,448**, entre el contenido de cadmio total y el cadmio extraído usando EDTA-AcA, el cual puede movilizarse a través del suelo y llegar a ser absorbido por las plantas.

En la Tabla No. 1, se indica el porcentaje de extracción promedio de la fracción movilizable y la fracción orgánica con respecto al contenido total de cadmio, además se muestran los coeficientes de correlación de las extracciones de las fracciones orgánica y movilizable también respecto al contenido total.

Tabla 1: Comparación de la eficiencia de la extracción de cadmio en la fracción movilizable y la fracción orgánica respecto de los contenidos totales).

Fracción movilizable (Extracción con EDTA-AcA)			Fracción orgánica (Extracción con Pirofosfato Alcalino)		
Rango de Extracción %	Promedio Extraído	Coef. Correlación	Rango de Extracción %	Promedio Extraído	Coef. Correlación
0,01 - 90	18,85%	0,448**	0,09 - 100	31,07%	0,528**

** : estadísticamente significativo

El porcentaje de extracción de cadmio con EDTA-AcA es significativo, indicando que este metal se encuentra en los suelos de la Sabana en forma movilizable y por consiguiente disponible (Krishnamurti, et al, 1995), con el consecuente riesgo de que entre en la cadena a través de las plantas o de las aguas, llegando hasta la población humana.

Con base en la extracción con pirofosfato alcalino del cadmio contenido en la fracción orgánica, Por otra parte, según la Tabla No 1, en la extracción de la fracción orgánica con pirofosfato alcalino podría decirse que el cadmio tiene tendencia a formar complejos organometálicos en los suelos estudiados, lo que se

refleja en casi un 31% de extracción. Esto confirma las características organofílicas del cadmio reportadas en varios estudios (Taylor, et al, 2010; Rodríguez, et al, 2009, Hargitai, 1994).

Se observa un mayor porcentaje de extracción de cadmio con el pirofosfato alcalino que con el EDTA-AcA, esto ocurre porque el pirofosfato alcalino extrae además de las fracciones más lábiles, consideradas como movilizables y que son extraídas por el EDTA-AcA, la fracción de metales que se encuentra formando complejos organo-metálicos.

Como se muestra en la Figura No.3, se obtuvo un coeficiente de correlación significativo, 0,808**, entre el contenido de cadmio extraído en la fracción orgánica con pirofosfato alcalino y la movilizable con EDTA-AcA.

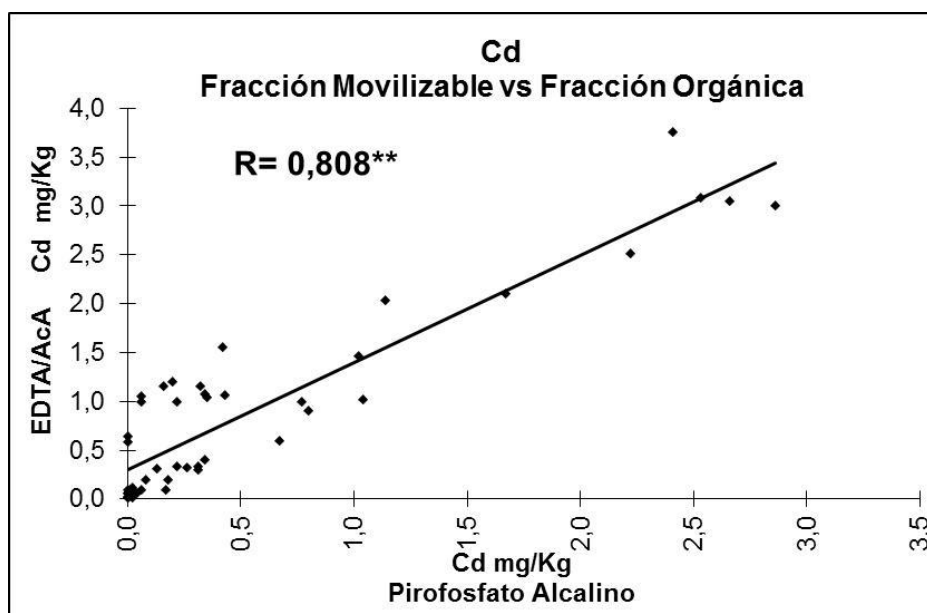


Figura 3: Relación entre el contenido de cadmio asociado a la fracción orgánica y el contenido de cadmio asociado a la fracción movilizable.

Esta alta correlación y el comportamiento comparativo de los dos extractantes, indican que una alta proporción de los complejos organo-metálicos se encuentra en forma movilizable, lo cual indicaría una alta biodisponibilidad de cadmio. Esto implicaría que el cadmio unido a complejos organo-metálicos no estuviera fuertemente retenido, lo cual coincide con lo mencionado en otros estudios (Said Muhammad, et al, 2011; Adriano, 1994), en cuanto a que la retención de metales disminuye a valores bajos de pH, con lo que a mayor acidez del suelo se debilitaría la sorción de metales en la superficie de los minerales disminuyendo la capacidad de intercambio de la materia orgánica.

Lo anterior también coincide con lo reportado por Davis et al, citado por Senesi (1994), en cuanto a que la capacidad de retención de metales por parte de las sustancias húmicas varía con la cantidad de metal “unido”, por ejemplo, la fuerza de unión del Zn^{+2} y Cu^{+2} aumenta al disminuir la cantidad de metal disponible. Por lo tanto, podría decirse que en los suelos estudiados, los niveles de cadmio son tales que no alcanzarían a ser retenidos por las sustancias húmicas.

6. CONCLUSIONES

Los porcentajes de extracción y la alta correlación (0.808**) encontrada entre el cadmio extraído en la fracción orgánica con pirofosfato alcalino y la movilizable con EDTA-AcA, indican que una alta proporción de los complejos organo-metálicos de cadmio se encuentran en forma movilizable y por consiguiente biodisponible para las plantas, lo cual es un factor de riesgo preocupante debido a que pueden entrar en la cadena alimenticia.

7. REFERENCIAS

- Adriano D C, Elrashidi M A. Interactions of Contaminants with Soil Components and Environmental Restoration. 15th *World Congress of Soil Science*. México. 1994 3a:
- Chao T. Use of Partial Dissolution Techniques in Geochemical Exploration. *Journal of Geochemical Exploration*. 1984 No20: 101-135.
- Elliot H, Liberati M, Huang C. Competitive Adsorption of Heavy Metals by Soils. *Journal Environment Quality*, 1986 . Nos 1, 3, p.214-219.
- Fassbender H W. *Química de Suelos con Énfasis en Suelos de América Latina*. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. San José, costa Rica, 1982 p. 179.
- Finzgar, N.; Lestan, D.; Multi-step leaching of Pb and Zn contaminated soils with EDTA. *Chemosphere* 66 (2007) 824–832
- Forstner, U., Wittman, G T W. *Metal Pollution in the Acuatric Environment. Alemania: Springer*, 1979 p. 202-260.
- Hargitai, L. The Role of Hydrophility and Organophility in the Movement of Toxic Elements in Soil, 15th *World Congress of Soil Science: Commission II: Symposia*; Vol 3a; Acapulco, México, 1994.
- ICA. Fertilización en Diversos Cultivos. *Manual de Asistencia Técnica No. 25*. Centro de Investigaciones, Tibaitatá, Instituto Colombiano Agropecuario. Nov. 1992. p. 19-24.
- IGAC. *Métodos Analíticos del Laboratorio de Suelos*. 5 ed. Instituto Geográfico Agustín Codazzi . Bogotá, 1990.
- Krishnamurti, P M, Huang, K C J, Van Rees, L M, Kozak, K., Rostad, H. P . Speciation of Particulate-Bound Cadmium of Soils and Its Bioavailability. *Analyst*. March 1995, 120: 659-665.
- Paradelo, R., Villada A., Barral, M.T. Reduction of the short-term availability of copper, lead and zinc in a contaminated soil amended with municipal solid waste compost. *Journal of Hazardous Materials* 188 (2011) 98–104
- Räisänen M, Hämäläinen L, Westerberg L. . Selective Extraction and Determination of Metals in Organic Stream Sediments. *Analyst*, March, 1992. 117: 623-628.
- Rodríguez, A., Ruiz, E., Alonso-Azcarate, J., Rincon, J.; Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb–Zn mine in Spain. *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 1106–1116
- Said Muhammad, S., M. Tahir Shah, Sardar Khan. Heavy metal concentrations in soil and wild plants growing around Pb–Zn sulfide terrain in the Kohistan region, northern Pakistan. *Microchemical Journal* 99 (2011) 67–75
- Senesi N, Spectroscopic Studies of Metal Ion-Humic Substance Complexation in Soil. 15th *World Congress of Soil Science*. México. 1994. 3a.
- Skoog D, West D. *Fundamentos de Química Analítica* 2 ed. Editorial Reverté S.A.,1983.
- Stevenson F J. Humus Chemistry. Wiley, New York . 1982 p.443.
- Stigliani W, Doelman P, Salomons W, Schulín R, Meulen-Smidt G. Chemical Time Bombs -Predicting the Unpredictable *Environment*. 1991. 33(4): 4-9.
- Taylor, M., Alana K. Mackay, A., Hudson-Edwards, A., Holz, E., Soil Cd, Cu, Pb and Zn contaminants around Mount Isa city, Queensland, Australia: Potential sources and risks to human health. *Applied Geochemistry* 25 (2010) 841–855
- Zembyerova, M., Bartekova, J., Zavadská, M., Miriam Sisolakova, M.; Determination of bioavailable fractions of Zn, Cu, Ni, Pb and Cd in soils and sludges by atomic absorption spectrometry. *Talanta* 71 (2007) 1661–1668.

AUTHORIZATION AND DISCLAIMER

Authors authorize LACCEI to publish the paper in the conference proceedings. Neither LACCEI nor the editors are responsible either for the content or for the implications of what is expressed in the paper.