

Biodisponibilidad de metales pesados en presencia de ácidos húmicos y fúlvicos en relación al pH del sedimento del humedal altoandino Collotacocha

Bioavailability of heavy metals as a consequence of the variation in the contraction of humic and fulvic acids in the sediment of the Collotacocha high Andean wetland

Mario Vladimir Leyva Collas*; Ancelmo Castillo Valdiviezo

Escuela de Posgrado, Universidad Nacional de Trujillo, Av. Juan Pablo II s/n – Ciudad Universitaria, Trujillo, Perú.

* Autor correspondiente: mariolc0205@hotmail.com (M. Leyva)

DOI: [10.17268/rev.cyt.2022.03.08](https://doi.org/10.17268/rev.cyt.2022.03.08)

RESUMEN

El objetivo fue determinar la biodisponibilidad de metales pesados como consecuencia de la variación de contracción de ácidos húmicos y fúlvicos en el sedimento del humedal altoandino Collotacocha, mediante la determinación de relación de concentración de los ácidos orgánicos (húmicos y fúlvicos) como función de la variación de pH del sedimento en el humedal y la determinación de los metales en las fracciones intercambiable y fácilmente reducible de la especiación por extracción secuencial de Tessier. Se realizaron ocho estaciones de muestreo, donde se determinó la relación porcentual de ácidos orgánicos, el contenido de aluminio, arsénico, hierro y plomo, en las distintas fracciones de la extracción secuencial de Tessier, mediante espectroscopia UV – Visible. Los resultados muestran que en los ácidos orgánicos existe mayor concentración de ácidos húmicos en relación a los ácidos fúlvicos, en la extracción secuencial se determinó que la biodisponibilidad de metales pesados fue: Al 27,3%, As 28,0%, Fe 26,3% y Pb 20,9% (valores más altos). Se concluye que hay mayor concentración de ácidos húmicos respecto a los ácidos fúlvicos cuando el pH del sedimento es de tendencia ácida y la biodisponibilidad de metales pesados decrece en el sedimento del humedal.

Palabras clave: fitorremediación; contaminación; sedimentación; actividad quelante; extracción química.

ABSTRACT

The objective was to determine the bioavailability of heavy metals as a consequence of the variation in the contraction of humic and fulvic acids in the sediment of the Collotacocha high Andean wetland, by determining the concentration ratio of organic acids (humic and fulvic) as a function of the variation of pH of the sediment in the wetland and the determination of the metals in the exchangeable and easily reducible fractions of the Tessier sequential extraction speciation. Eight sampling stations were carried out, where the percentage ratio of organic acids, the content of aluminium, arsenic, iron and lead, in the different fractions of the Tessier sequential extraction, were determined by means of UV-Visible spectroscopy. The results show that in the organic acids there is a higher concentration of humic acids in relation to the fulvic acids, in the sequential extraction it was determined that the bio-availability of heavy metals was: Al 27.3%, As 28.0%, Fe 26.3% and Pb 20.9% (higher values). It is concluded that there is a higher concentration of humic acids with respect to fulvic acids when the pH of the sediment is acidic and the bioavailability of heavy metals decreases in the sediment of the wetland.

Keywords: phytoremediation; pollution; sedimentation; chelating activity; chemical extraction.

1. INTRODUCCIÓN

Se estima que los humedales, son alrededor de 1 280 millones de hectáreas en nuestro planeta, sin embargo estas varían significativamente entre los distintos estudios y dependen significativamente del concepto de humedales usado y la metodología aplicada para su delimitación (Luna, 2005; RAMSAR, 2009).

Los humedales remueven contaminantes mediante diversos procesos como la sedimentación, degradación microbiana, acción de las plantas, absorción, reacciones químicas y volatilización (Stearman et al., 2003).



Siendo una opción para que en condiciones adecuadas pueda reemplazar al tratamiento secundario e inclusive, al terciario y primario de las aguas residuales.

Los métodos de extracción química secuencial se aplican en geología con la finalidad de determinar la especiación o biodisponibilidad de los metales traza en suelos, sedimentos o rocas (López et al., 2002), información difícil de conseguir a partir de un análisis químico convencional de la muestra total. El Método de Tessier consiste en aplicar extracciones selectivas en cuatro etapas, para la determinación de la solubilidad decreciente de los elementos metálicos. Las tres primeras extracciones representan un mayor riesgo para la biota, y son las denominadas fases biodisponibles (Quiroga y Sebök, 2019).

La acumulación preferencial en los ácidos fúlvicos hace a los metales potencialmente más móviles, por lo que los sedimentos pueden actuar como posibles fuentes de estos elementos hacia la columna de agua, mientras que los ácidos húmicos inmovilizan a los metales en los sedimentos (Hamdoun, 2015).

La aplicación de sustancias húmicas en el suelo de la Unión (Murcia), inmovilizo metales pesados, lo que podría ser una ventaja significativa de cara al proceso de fitorremediación debido a su alto grado de contaminación. Se determina que esta inmovilización se debe a la formación de complejos que se forman mediante el desprendimiento de protones, lo que mantiene las condiciones del suelo a pH relativamente ácido (Vargas, 2016).

Determinada la escala de pH de Ácidos a Básicos, se observó que los ácidos fúlvicos presentan una mayor actividad quelante a pH básico, por lo que, se recomienda realizar el proceso de tratamiento de aguas a pH 11. El uso de ácidos fúlvicos permite una alta eficiencia en la remoción de cadmio (del 80% al 100%), plomo (23% y 99%), arsénico (44% y 97%) y para mercurio alrededor del 13%, lo que evidencia su alta capacidad de remediación (Dueñas et al., 2015).

El inminente peligro que significa la presencia de metales pesados en ecosistemas acuáticos así como terrestres, esto debidos a su posible ingreso a la cadena trófica, es imprescindible buscar alternativas de tratamiento de metales pesados de bajo costo y amigables con el ambiente, siendo los humedales una alternativa a ello, la caracterización de los ácidos orgánicos presentes en el sedimento de los humedales determinan la relación de los ácidos húmicos y fúlvicos responsables de la biodisponibilidad de los metales pesados en ella.

El objetivo del estudio fue determinar la biodisponibilidad de metales pesados como consecuencia de la variación de contracción de ácidos húmicos y fúlvicos en el sedimento del humedal altoandino Collotacocha.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Área y puntos de muestreo

El estudio fue realizado en el humedal altoandino de collotacocha, que se encuentra asentada en la cordillera negra, esta es recorrida por el río Uquian (confluencia de los ríos Pumahuacanca y Araranca), las mismas que se encuentran dentro de la cuenca del río Negro: esta se ubica en la provincia de Huaraz, distrito de Olleros entre las coordenadas UTM Este 227,975 m - 251,370 m y UTM Norte 8'929,150 m - 8'945,123m (Figura 1).

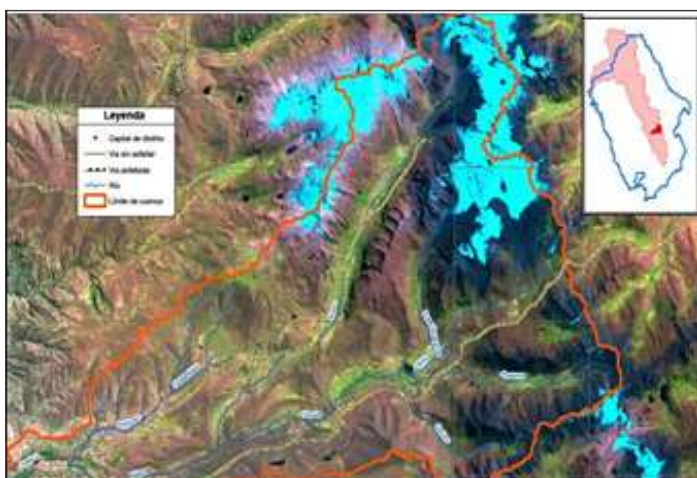


Figura 1. Humedal altoandino de collotacocha, provincia de Huaraz, distrito de Olleros entre las coordenadas UTM Este 227,975 m - 251,370 m y UTM Norte 8'929,150 m - 8'945,123m

Se realizó la delimitación del área de trabajo y a la ubicación de las estaciones de muestreo; en el caso de los sedimentos se usó como referencia La Guía de muestreo de suelos (En el marco del Decreto Supremo N° 002-2013-MINAM, Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Suelo), y con la ayuda de un GPS se ubicó los 8 puntos de muestreo detallados en la Tabla 1; para el caso de vegetación se usaron los mismos puntos de muestreo de sedimentos para lograr la relación de traslocación de metales aprovechando la biodisponibilidad de estos (Tabla 1).

Tabla 1. Estaciones de muestreo de sedimentos y vegetación

Estación de Muestreo		Coordenadas	
Sedimentos	Vegetación	Longitud	Latitud Altitud (msnm)
DH-01	VH-01	0243004	89328764023
DH-02	VH-02	0243083	89329514022
DH-03	VH-03	0243193	89332484023
DH-04	VH-04	0243473	89331354031
DH-05	VH-05	0243325	89330384026
DH-06	VH-06	0243271	89328954029
DH-07	VH-07	0213178	89329214028
DH-08	VH-08	0243056	89328874025

Para el muestreo de suelos se realizó tomando como referencia la Guía de muestreo de suelos del MINAM (En el marco del Decreto Supremo N° 002-2013-MINAM, Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Suelo), las muestras se tomaron a una profundidad de 30cm utilizando palas de acero inoxidable, se extrajo 4 porciones y se procedió a la mezcla y cuarteo para luego almacenar la muestra en una bolsa con cierre de 1kg.

Para las muestras de vegetación se procedió tomando como referencia lo estipulado en la Guía de inventario de la flora y vegetación del MINAM (en el marco de la Resolución Ministerial N° 059–2015–MINAM), tomando los mismos puntos de muestreo de sedimento se extrajo las plantas con mucho cuidado para no romper la raíz, luego con una escobilla se le retiro lo más que se pudo la tierra, seguidamente se colocó en bastidores y cubiertos con papel periódico para su secado a condiciones ambientales.

2.2 Adsorción de metales pesados en ácidos húmicos

Los ácidos húmicos presentan una alta afinidad por los metales, propiedad que se atribuye, a su mayor contenido de compuestos orgánicos, así como a su alta capacidad de intercambio catiónico (Mas y Azcue, 1993). Además, es preciso señalar que posee en su estructura altos contenidos de grupos carboxílicos, fenólicos, alcohólicos y carbonilos, los que le permiten formar complejos más estables en su esfera exterior mediante las interacciones electrostáticas y con su esfera interior para la retención e inmovilización de los metales pesados (Bradl, 2004; Calace et al., 2009). La adsorción de los metales se ajustó al modelo de Freundlich.

2.3 Evaluación de la actividad quelante de metales pesados en ácidos fúlvicos

La formación de quelatos de los metales con los ácidos fúlvicos, es función de los ácidos fenólicos presentes en su estructura química, siendo estos los que atrapan al metal. Estos compuestos acomplejantes tiene una alta efectividad y buena estabilidad.

2.4 Métodos de Análisis

Análisis de metales en sedimentos y vegetación

Las muestras de sedimentos previo al análisis pasaron por un proceso de secado y tamizaje a malla N° 200 y las muestras de vegetación se secaron a condiciones ambientales, ambas muestras se analizaron por el método de espectroscopia UV – Visible en el Laboratorio de Calidad Ambiental de la Universidad Nacional Santiago Antúnez de Mayolo, en la Tabla 2 se detalla los métodos de análisis.

Tabla 2. Métodos de análisis en sedimentos y vegetales

Indicador O Parámetro	Unidad De Medida	Método De Análisis
Materia orgánica	%	Método de WALKLEY & BLAC
Acido Húmico	%	Método de IHSS
Ácido Fúlvico	%	Método de IHSS
Metales totales (Al, As, Fe y Pb).	mg/l	EPA Method 200.7, Rev.4.4. EMMC Version.

Determinación de ácidos orgánicos

La determinación porcentual de ácidos húmicos y fúlvicos se realizó por gravimetría, realizando una marcha analítica de extracciones consecutivas, como se muestra en la Figura 2.

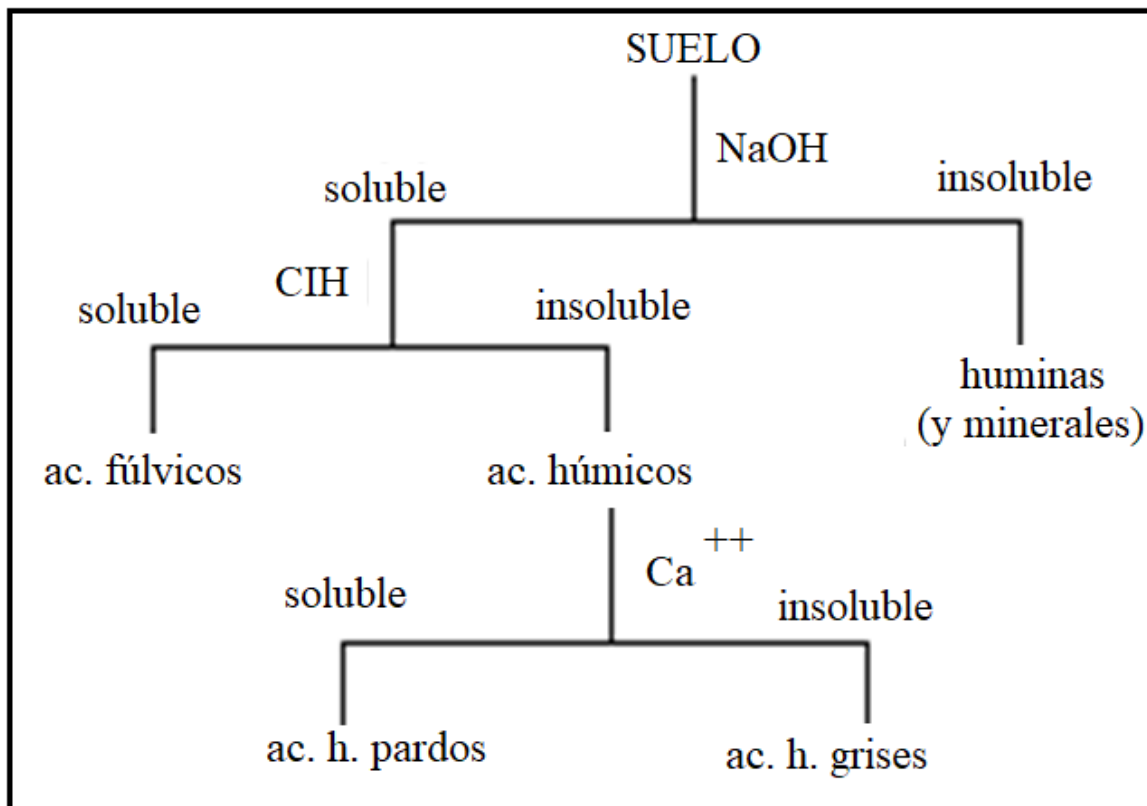


Figura 2. Esquema de extracción de ácidos húmicos.

Extracción secuencial de Tessier de metales pesados en sedimento

La especiación de metales pesados se realizó siguiendo la marcha analítica descrita (Ure et al, 1993):

Paso 1: Extracción en disolución de ácido acético 0,11M para la determinación de metales intercambiables y metales asociados a carbonatos.

Paso 2: Extracción y análisis de metales unidos a óxidos de hierro y manganeso, en clorhidrato de hidroxilamina 0,1M y ácido nítrico.

Paso 3: Extracción en solución de peróxido de hidrógeno 8,8M, y acetato de amonio 1M para determinar metales ligados a materia orgánica (ácidos orgánicos).

Paso 4: Extracción del residuo con 5ml de HCl y 15 ml de HNO₃ en baño de arena a 150°C durante 3 horas, para analizar metales en fase residual o lisogénica.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 3 se presenta la distribución granulométrica del sedimento, donde el mayor porcentaje corresponde a la clasificación limo arcilloso. Los depósitos sedimentarios son importantes en la identificación, monitoreo y distribución de metales traza contaminantes, debido a que estos metales son fijados en los sedimentos por las arcillas, óxidos hidratados de Fe, Mn y Al, carbonatos y materia orgánica (Azevedo, 1988).

Tabla 3. Distribución granulométrica de una muestra compuesta del sedimento en el humedal altoandino Collotacocha.

N° deMalla	DH-01		DH-02		DH-03	
	Peso Retenido	% Retenido	Peso Retenido	% Retenido	Peso Retenido	% Retenido
Malla 50	384,3	33,9	368,9		37,6283,4	26,6
Malla 100	199,8	19,5	229		22,7367,6	34,5
Malla 200	478,9	46,6	411		40,7415,1	38,9

En la tabla 4 se presenta los valores de concentración de aluminio, hierro y plomo en los puntos aguas arriba y aguas abajo del humedal notándose que disminuyen significativamente, lo que indica que el humedal está actuando como depurador de metales de aguas contaminadas.

Tabla 4. Análisis de calidad de agua del río Uquian a la entrada a la entrada y salida del humedal

Estación de Muestreo	Parámetro de Campo			
	Al (mg/L)	As (mg/L)	Fe (mg/L)	Pb (mg/L)
AH-01	2,88	<0,001	7,93	0,0007
AH-02	1,05	<0,001	4,76	0,0006

En la tabla 5 se muestran los resultados de las mediciones de pH y potencial redox en el sedimento del humedal, donde los valores varían entre 4,11 a 5,16; dándole características ácidas al sedimento posibilitando la solubilidad de los metales. Los valores de potencial redox en los distintos puntos de muestreo en el humedal varían entre -35,4 a -16,3 esto valores indican que los metales presentes en el sedimento están como especies reducidas. Los ácidos húmicos son insolubles a pH ácido mientras que los ácidos fúlvicos presentan significativa solubilidad (Caro, 2004). En condiciones reducidas (Eh < 0 mV) del sedimento los metales están en forma disuelta (Hansen, 2013).

Tabla 5. Análisis de pH y potencial redox de los sedimentos del humedal altoandino Collotacocha

	DH-01	DH-02	DH-03	DH-04	DH-05	DH-06	DH-07	DH-08
pH	5,16	4,39	4,29	4,12	4,93	4,97	4,11	4,67
Eh(mV)	-16,3	-26,4	-25,9	-35,4	-23,4	-19,9	-27,1	-31,5

En la tabla 6 se muestra la distribución porcentual de los ácidos orgánicos (Húmico y Fúlvico), notándose que los ácidos húmicos son superiores a los ácidos fúlvicos. La identificación del pH de los sedimentos realizado en la escala de Ácidos a Básicos, se concluyó de manera visual que los ácidos fúlvicos presentan una mejor actividad quelatante en pH básico, por lo tanto, se determinó el uso a pH 11, para el tratamiento de estas aguas (Dueñas, 2015). Los pH del sedimento están en el rango ácido por lo tanto la actividad quelatante recae sobre los ácido húmicos que además están en mayor concentración.

Tabla 6. Análisis de la composición de ácidos orgánicos

	DH-01	DH-02	DH-03	DH-04	DH-05	DH-06	DH-07	DH-08
Ácido Húmico (%)	42	63,4	58	74	63	56	76	59
Ácido Fúlvico (%)	58	36,6	42	26	37	44	24	41

La tabla 7 se muestra los resultados de la extracción química secuencial de Tessier del sedimento en 4 estaciones de muestreo, este secuenciamiento mediante una extracción selectiva, nos indica que gran parte del hierro (entre el 41,28 al 51,98%) están ligados a la materia orgánica, el aluminio (entre 41,11y 48,74%) está ligado a materia orgánica del sedimento, en cuanto al arsénico (entre 52 y 67,9%) de este metal se encuentra ligado a la materia orgánica y el plomo muestra resultados (entre 32,75 y 43,05%) se encuentra formando compuestos órgano metálicos en el sedimento, lo que indica que estos metales no se encuentran biodisponibles. Los ácidos húmicos agregados a suelos contaminados (Andisol y Vertisol) con metales pesados modifican la asociación con los diferentes componentes edáficos, disminuyendo, en general, los factores de movilidad (Cortez, 2015).

Tabla 7. Resultados de especiación de metales en sedimentos mediante el método de extracción secuencial propuesto por Tessier

	Fe %				As %			
	DH-02	DH-04	DH-06	DH-08	DH-02	DH-04	DH-06	DH-08
MI y MLC	24,86	19,11	23,51	26,3	28	20,85	16,34	18,65
MOFM	14,64	8,4	9,21	8,67	14,6	17,58	14,55	14,63
MMO	51,98	43,99	50,74	41,28	52	56,88	67,9	62,52
FR	8,52	3,5	6,55	5,75	5,4	4,69	1,21	4,2
	Al %				Pb %			
	DH-02	DH-04	DH-06	DH-08	DH-02	DH-04	DH-06	DH-08
MI y MLC	25,29	17,25	22,8	27,3	16,67	19,85	20,9	18,94
MOFM	17,52	18,12	12,38	18,2	37,45	17,64	32,86	37,3
MMO	41,11	48,74	44,52	48,32	43,05	42,89	36,26	32,75
FR	16,08	15,89	20,3	6,18	12,83	19,62	9,98	11,01

La tabla 9 presenta el porcentaje de metales que están en la fracción intercambiable y la fracción fácilmente reducible los que varían entre 17,25 a 27,3% para el aluminio; de 16,39 a 28,0% en el caso del arsénico; de 19,11 a 26,3% para el hierro y el plomo varía entre 16,67 a 20,9%, lo que significa que el porcentaje es bajo de los metales que se encuentran biodisponibles. La especiación del metal en diferentes fracciones es el criterio más confiable para cuantificar el efecto potencial de contaminación de los metales pesados. Esta es reconocida como una metodología útil para obtener información sobre la forma de presencia, biodisponibilidad, movilización y transporte de metales (Kartal et al. 2006).

Tabla 9. Metales biodisponibles en relación a los ácidos húmicos y fúlvicos

	A. Húmico (%)	A. Fúlvico (%)	Al (%)	As (%)	Fe (%)	Pb (%)
DH-01	42	58				
DH-02	63,4	36,6	25,29	28,0	24,86	16,67
DH-03	58	42				
DH-04	74	26	17,25	20,85	19,11	19,85
DH-05	63	37				
DH-06	56	44	22,8	16,34	23,51	20,9
DH-07	76	24				
DH-08	59	41	27,3	18,65	26,3	18,94

4. CONCLUSIONES

De las primeras evaluaciones realizadas encontramos que el sedimento del humedal se encuentra a pH ácido, potencial redox negativo condiciones que permiten la solubilidad de los metales. La actividad quelante de los ácidos fúlvicos es significativa a pH mayores a 11 mientras que los ácidos húmicos a pH menores a 8; lo que significa que la retención de metales en el sedimento del humedal se les atribuye a los ácidos húmicos, los que en los resultados de los análisis se encuentran en mayor porcentaje en los ácidos orgánicos.

De los resultados obtenidos en la especiación de metales en el sedimento por extracción química secuencial de Tessier el porcentaje más alto corresponde a los metales asociados a compuestos orgánicos, a óxidos de hierro y manganeso y minerales (fase litogénica), siendo el porcentaje más bajo al rededor del 20% los metales unidos al extracto intercambiable y fácilmente reducible, que corresponde a los metales biodisponibles.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Azevedo, H.L. 1988. Study of heavy metal pollution in the tributary rivers of the Jacarepagua Lagoon, Río de Janeiro State, Brazil, through sediment analysis. En: Seeliger, U., De Lacerda, L.D., Patchineelam, S.R. (ed.). *Metals in Coastal Environments of Latin American*. Springer-Verlag. 297 pp.
- APHA. 1992. Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. 17ª Edición. Ediciones Díaz de Santos España. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) and Water Environment Federation (WEF).
- Bradl, H.B. 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *J. Colloid Interface Sci.* 277:1 - 18.
- Caro, I. 2004. Caracterización de algunos parámetros químico-físicos del Liplant, humus líquido obtenido a partir del vermicompost de estiércol vacuno [Tesis de Maestría]. [Mayabeque, Cuba]: Universidad Agraria de La Habana.
- Cortez, L. 2015 Extracción secuencial de metales pesados en dos suelos contaminados (Andisol y Vertisol) enmendados con ácidos húmicos. *Ciencias del Suelo: Química, Física, Biología, Bioquímica e Hidrología*. Bogotá – Colombia.
- Decreto Supremo N° 002-2013-MINAM, Aprueban Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Suelo, Ministerio del Ambiente, Diario Oficial el Peruano, Perú.
- Dueñas, J. 2015, Evaluación de la Actividad Quelatante para los Ácidos Fúlvicos en la Remoción de Metales Pesados y Cloruros en Aguas Congénitas. Facultad de Química, Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales UDCA, Bogotá Colombia.
- Hansen, A. y Mahe, F. 2013. Metodología para determinar la liberación de metales del sedimento al agua en lagos y embalses. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 29(3): 179-190.
- Hamdoun, H.L. 2015. Comparison of three procedures (single, sequential and kinetic extractions) for mobility assessment of Cu, Pb and Zn in harbour sediments. *Comptes Rendus Geoscience* 347: 94-102.

- Kartal, S.; Aydın, Z.; Tokalioğlu, S. 2006. Fractionation of metals in street sediment samples by using the BCR sequential extraction procedure and multivariate statistical elucidation of the data. *Journal of Hazardous Materials* 132: 80-89.
- Luna, D. 2005. Corporación Ambientes Acuáticos De Chile. Los humedales no pueden esperar: Manual para el uso Racional del Sistema de Humedales Costeros de Coquimbo. 136 pp, Santiago, Chile.
- López, P.L.; Mandado, J.M.; Mandado, J.M. 2002. Extracciones químicas secuenciales de metales pesados. Aplicación en ciencias geológicas. *Estudios Geológicos* 58(5-6): 133-144.
- Mas, A. y Azcue, J.M. 1993. Metales en sistemas biológicos. Promociones y publicaciones universitarias S.A. Barcelona
- Quiroga, M. y Seböka, A. 2019. Optimización del método de especiación química para la determinación de metales pesados en sedimentos. Laboratorio de Efluentes Líquidos, Facultad de Ingeniería, UNCuyo CPM5502KFA, Mendoza, Argentina.
- RAMSAR. 2009. Manual de la Convención de Ramsar: Convención sobre los Humedales (Ramsar, Irán, 1971), 4a. edición. Secretaría de la Convención de Ramsar, Gland (Suiza).
- Resolución Ministerial N° 059–2015–MINAM, Aprobar la “Guía de Inventario de la Flora y Vegetación”, Diario Oficial El Peruano, Perú.
- Stearman, G.; George, D.; Carlson, K.; Lansford, S. 2003. Pesticide removal from container nursery runoff in constructed wetland cells. *Journal of Environmental Quality* 32: 1548-1556.
- Ure, A.; Quevauviller, P.; Muntau, H.; Griepink, B. 1993. Speciation of heavy metals in soil and sediment. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under auspices of the BCR of the Commission of the European Community. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 52: 135-151.