

**USO DE ÁCIDOS FÚLVICOS Y GIRASOL
ORNAMENTAL EN LA REMEDIACIÓN DE UN
SUELO CONTAMINADO CON PLOMO**

MARIO ALBERTO MORENO RAYA

TESIS

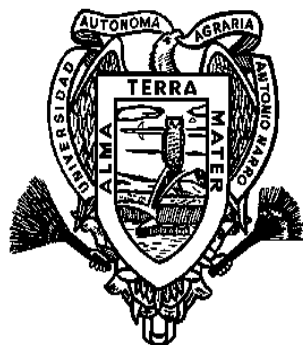
**Presentada como Requisito Parcial para
Obtener el Grado de:**

**MAESTRO EN CIENCIAS
INGENIERÍA DE SISTEMAS AGRÍCOLAS**

**Universidad Autónoma Agraria
“Antonio Narro”**

PROGRAMA DE GRADUADOS

Buenavista, Saltillo, Coahuila, México.



Junio de 2006

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA AGRARIA
ANTONIO NARRO

SUBDIRECCIÓN DE POSTGRADO

**USO DE ÁCIDOS FÚLVICOS Y GIRASOL ORNAMENTAL EN LA
REMEDIACIÓN DE UN SUELO CONTAMINADO CON PLOMO**

TESIS

POR:

MARIO ALBERTO MORENO RAYA

Elaborada bajo la supervisión del comité particular de asesoría y aprobada como
requisito parcial para optar al grado

MAESTRO EN CIENCIAS EN
INGENIERÍA DE SISTEMAS AGRÍCOLAS

COMITE PARTICULAR

Asesor Principal:

Dr. Rubén López Cervantes

Asesor:

Dr. Edmundo Peña Cervantes

Asesor:

Dr. Alfonso Reyes López

Asesor:

MC. María del Rosario Zúñiga Estrada

Dr. Jerónimo Landeros Flores
Subdirector de Postgrado

Buenavista, Saltillo, Coahuila, Junio de 2006.

AGRADECIMIENTOS

A *Dios*, por permitir dar un paso más en mi formación profesional, por brindar día con día un mundo de oportunidades.

A mi *Mamá*, por dar me la vida, el cariño y amor más grande en la vida, por la confianza y esperanza que me tienes, por que siempre seré un ser muy especial para ti por tu comprensión, por ser el mejor ejemplo en mi vida.

A mi *Padre*, por darme tu comprensión y confianza en todos los pasos que he dado para mi formación como persona.

A mis *Hermanos*, por ser quienes son, por regalarme muchos de los mejores momentos de mi vida, por regalarme esas sonrisas que me alientan siempre en seguir adelante, por compartir sus alegrías, por estar siempre presentes en los grandes momentos de la vida junto a mi, donde quiera que estén.

A mí *Sobrino*, por sorprenderme a cada momento con tus detalles, tus genialidades y tu ternura desmedida.

A mis *Primos y Primas Raya*, por ser muchas veces ejemplo para mí, por su cariño y considerarlos de lo mejor en mi vida

A mi familia *Raya González*, por ser ejemplo, por animarme en mi formación, por darme su cariño y momentos felices.

A mí *Alma Terra Mater*, por la formación recibida en sus aulas.

Al Dr. *Rubén López Cervantes*, por ser maestro, amigo y asesor en esta tesis.
Por compartir sus conocimientos, observaciones y sugerencias.

Al Dr. *Edmundo Peña Cervantes*, por compartir sus conocimientos, observaciones y sugerencias durante la elaboración del presente trabajo.

Al Dr. *Alfonso Reyes López*, por sus observaciones y sugerencias durante la elaboración del presente trabajo.

A la MC. *María del Rosario Lúñiga Estrada*, por sus observaciones y valiosas sugerencias en la revisión del presente trabajo.

A las el personal *Docente* y *Administrativo* que trabajan en el Departamento de Ciencias del Suelo.

A mis compañeros de *maestría*, *Paty*, *Pancho*, *Reynolds*, *Bruno*, *Eliseo*, *Rene*, *Emilio*, *Heidi*, *Ruth*, *Manuel*, *Minervo*, *Magi*, *Maric*, *Luis Fernando*, *Alex*, *Jorge*, *Marcelino* y *Omar*.

A mis *amigos*, *Sarahi*, *Cecilia*, *Karumi*, *Lupita*, *Mayra*, *Toñito*, *Yuliana*, *Valeria*, *Vicente*, *Anita*, *Anali*, *Octavio*, *Jorge J*, *Pancho*, *Evelin*, *Irán*, *Remedios*, *Rodolfo*, *Juan J* y *Paco*.

DEDICATORIAS

Dedicado a mis padres

Susana Raya González.

Mario Moreno Maya.

A mis hermanos

María Arisbeth Moreno Raya.

Indara Nelly Moreno Raya.

Manuel Alejandro Moreno Raya.

A mi sobrino

Cristian Emmanuel Moreno Raya.

A mis abuelos

María Isabel González Alvarado.

José Carmen Raya Madrigal (†).

Consuelo Maya Morales.

Salvador Moreno del Moral (†).

A toda la familia

Raya González.

A todos mis tíos, primos y sobrinos.

Y a toda la gente, que a intervenido de otra manera en mi formación, con mucho respeto y admiración.

COMPENDIO

USO DE ÁCIDOS FÚLVICOS Y GIRASOL ORNAMENTAL EN LA REMEDIACIÓN DE UN SUELO CONTAMINADO CON PLOMO

POR

MARIO ALBERTO MORENO RAYA

MAESTRÍA EN CIENCIAS

EN INGENIERÍA DE SISTEMA AGRÍCOLAS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA AGRARIA “ANTONIO NARRO”

BUENAVISTA, SALTILLO, COAHUILA, MÉXICO, JUNIO 2006

DR. RUBEN CERVANTES LOPEZ -ASESOR-

Palabras clave: ácidos fúlvicos, recuperación de suelos.

Con el objetivo de recuperar un suelo contaminado con plomo (Pb), en cuatro áreas de 1.25 m² de suelo con 750 mg de Pb kg⁻¹ de suelo y cuatro con 1000 mg kg⁻¹ de plomo (Pb), se agregaron 10.4 mg L⁻¹ de ácidos fúlvicos extraídos de una composta (AFM), 0.6 ml L⁻¹ de K-tionic (K) (ácidos fúlvicos comerciales) y 1 mg L⁻¹ de DTPA

(agente quelatante sintético) y se sembraron 49 plantas m^{-2} de girasol ornamental (GO) del híbrido “sunbrighth”. Se midió la altura de planta (AP), el diámetro del tallo (DT), diámetro externo (DEC) e interno del capítulo floral (DIC), días a cosecha (DC) y la cantidad de plomo en la planta (tejido vegetal de tallo, follaje y capítulo). No hay efecto estadístico significativo de los tratamientos en la AP y el DT, mientras que en el DEC, DIC y DC, el efecto estadístico fue altamente significativo y al adicionar los AFM al suelo contaminado con $1000 \text{ mg de Pb kg}^{-1}$ de suelo, el girasol extrajo $2.945 \text{ kg de Pb ha}^{-1}$, lo que representó 54.7% más que el girasol producido en el suelo contaminado con $750 \text{ mg de Pb kg}^{-1}$ de suelo y la aplicación del K ($1.903 \text{ kg de Pb ha}^{-1}$). Con el uso de los AFM y el GO, es posible recuperar suelos contaminados con plomo, pero en función del tiempo.

ABSTRACT

**FULVIC ACIDS AND ORNAMENTAL SUNFLOWER USE IN THE
REMEDICATION OF CONTAMINATED SOIL WITH LEAD**

BY

MARIO ALBERTO MORENO RAYA

MASTER IN SCIENCES OF ENGINEER AGRICULTURAL SYSTEMS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA AGRARIA “ANTONIO NARRO”

BUENAVISTA, SALTILLO, COAHUILA, MÉXICO, JUNE 2006

DR. RUBEN CERVANTES LOPEZ -ADVISOR-

Key words: fulvic acids, soils recovery.

With the aim of recover a polluted soil with lead (Pb), in four plots of 1.25 m² in four plots of alkaline soil, it was add 750 mg of Pb kg⁻¹ of soil and in other four plots was add 1000 mg of Pb kg⁻¹ of soil. Also, it was add 10.4 ml L⁻¹ of fulvic acids extracted from compost (MFA), 0.6 ml L⁻¹ of K-tionic (commercial fulvic acids) and 1 mg L⁻¹ of

DTPA (synthetic chelating agent) and it was sow 49 plants m^{-2} of hybrid “sunbrighth” ornamental sunflower (OS). It was measure the plant length (PL), steam diameter (SD), outer flower diameter (OD) and inner flower diameter (ID), harvest days (HD) and Pb quantity of plant (in steam, foliage and flower tissue). It have not statistical treatments effect in PL and SD, but in OD, ID and HD in they have high statistical effect and when it was add the MFA in the polluted soil with $1000 \text{ mg of Pb kg}^{-1}$ of soil, the sunflower take it 2.954 kg ha^{-1} of Pb and this was 54.7 % more than the yield sunflower in the polluted soil with 750 mg kg^{-1} of Pb and the K (1.903 kg ha^{-1}) added. With the use of MFA and OS, are possible recover polluted lead soils, but in time function.

INDICE DE CONTENIDO

	Pagina
Compendio.....	vi
Abstract.....	viii
INDICE DE CUADROS.....	xi
INTRODUCCION.....	1
Objetivo.....	4
Hipótesis.....	4
REVISIÓN DE LITERATURA.....	5
Plomo.....	5
Contaminación de suelos.....	6
Fitoremediación.....	9
Ácidos fúlvicos.....	10
Uso de Ácidos Fúlvicos en la Eliminación de Plomo de un Suelo Limo-Arcilloso	14
Uso de ácidos fúlvicos y girasol ornamental en la remediación de un suelo contaminado con plomo.....	23
CONCLUSIONES.....	41
LITERATURA CITADA.....	43

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro	Pagina
2.1 Niveles de referencia para contaminantes solubles según la PROY-NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.....	8
2.2 Niveles de referencia para contaminantes totales según la PROY-NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.....	8
2.3 Agentes quelatantes agrupados de acuerdo con su poder quelatante.....	12

INTRODUCCIÓN

Los metales pesados se han convertido en un tema actual a nivel mundial tanto en el campo ambiental como en el de salud pública. Los daños que causan son tan severos y en ocasiones tan ausentes de síntomas, que las autoridades ambientales y de salud de todo el mundo ponen mucha atención en minimizar la exposición de la población en general, en particular de la infantil (Valdés y Cabrera, 1999).

La agricultura intensiva, es una de las actividades humanas que tienen mayor repercusión en la contaminación del suelo por metales pesados, debido al empleo de fertilizantes y plaguicidas de forma prolongada. Los fertilizantes fosforados pueden contener Zn, As, Cd y Pb debido a su presencia en la roca fosfórica. El uso de ciertos plaguicidas han contribuido a aumentar los niveles de As, Pb, Hg, Cu, algunos poseen concentraciones de Zn que pueden superar el 25 %. Fungicidas a base de Cu o de Zn, como el CuSO_4 se utiliza con frecuencia en la producción de cultivos (Bernal, 1997).

Los suelos agrícolas del Noreste de México se caracterizan por poseer pH de 7.8 a 8.7, menos de uno por ciento de materia orgánica, la fracción arcilla esta dominada por illitas y montmorillonitas y más del 25 por ciento de carbonatos de calcio (FAO/UNESCO, 1994), lo cual provoca fijación de iones metálicos, entre ellos el plomo, este es poco soluble o insoluble en suelos con estas características. La

recuperación de éstos, es uno de los problemas más difíciles de resolver por los especialistas en remediación de suelos.

Una de las técnicas, de remediación que ha sido desarrollada durante las últimas décadas, es la fitoextracción o fitoremediación, donde plantas verdes se usan para extraer los contaminantes del terreno. Las plantas tienen una habilidad inherente para llevar hacia arriba iones y moléculas de la solución del suelo y las transportan a los tejidos vegetales. Es decir, la fitoextracción, es aprovechar la habilidad de las plantas que están cultivadas en un suelo contaminado y pueden ser cosechada, incineradas o compostadas (Boye, 2002).

En la fitoextracción, se han empleado ciertos agentes quelatantes (compuestos orgánicos ligantes sintéticos de cationes), los cuales facilitan la disponibilidad de iones metálicos para el crecimiento de las plantas (Raskin *et al.*, 1997). Así, por ejemplo, el EDTA (ácido ethilenedraminetetraacético), es particularmente efectivo ya que facilita la fitoextracción de cadmio (Cd), cobre (Cu), níquel (Ni), plomo (Pb) y zinc (Zn) a la adición de 10 mmol kg^{-1} de un suelo contaminado con 1200 mg kg^{-1} de Pb, esto resultó con una acumulación de 1.6 por ciento en tallos de *B. juncea* y el agente quelatante sintético fue efectivo cuando se aplicó algunos días antes de cosechar las plantas (Blaylock *et al.*, 1997).

Los AH y los AF los dos parte de la materia orgánica pueden complejar y/o quelatar cationes, debido a su alto contenido de grupos funcionales libres oxigenados. En los primeros dominan los grupos funcionales carboxilos y para los segundos, los

grupos oxhidrilos fenólicos, porque más del 80 % de la estructura molecular de dichos ácidos, está formada por los grupos funcionales mencionados (Harter y Naidu, 1995; Schnitzer, 2000), sin embargo, contrario a lo anterior encontró López (2002), al analizar compuestos húmicos extraídos de compostas.

Evangelou *et al.*, (2004), emplearon DTPA con hierro (DTPA-Fe), ácidos húmicos obtenidos de leonardita como agentes quelatantes y plantas de tabaco (*N. Tabacum* SR-1), en laboratorio, para fitoextraer cadmio (Cd) de un suelo contaminado y concluyen que los ácidos húmicos tienen un efecto positivo en la bíoabilidad del metal pesado y aceleran la fitoextracción de éste. Además, los ácidos no tienen efectos negativos como el DTPA-Fe, al emplearse como agentes quelatantes, en el crecimiento de las plantas de tabaco. Sin embargo, debido al gran esfuerzo realizado para obtener los ácidos húmicos en grandes cantidades para poder emplearlos en la fitoextracción del Cd.

Los agentes quelatantes sintéticos son costosos, difíciles de conseguir y ser manejados por personal técnico, por lo que se hace necesaria la búsqueda de agentes quelatantes naturales y económicos, además, que sean correctivos y no afecten a la naturaleza.

El presente trabajo se efectuó en dos etapas: laboratorio y campo.

En la etapa de laboratorio, el objetivo fue determinar la acción de ácidos fúlvicos en la eliminación de plomo (lixiviable) de un suelo limo-arcilloso y En la etapa de campo, el objetivo fue determinar el comportamiento de los ácidos fúlvicos y el girasol ornamental en la recuperación de un suelo contaminado con plomo.

OBJETIVO

Determinar el comportamiento de ácidos fúlvicos y girasol ornamental en la remediación de un suelo contaminado con plomo.

HIPÓTESIS

Con el uso de ácidos fúlvicos y girasol ornamental se puede remediar un suelo contaminado con plomo.

REVISIÓN DE LITERATURA

El plomo

El Pb es un metal pesado, azuloso, suave y maleable, usado en varios procesos industriales. El plomo existe naturalmente en la corteza terrestre, de donde es extraído y procesado para usos diversos. Cuando es ingerido, inhalado o absorbido por la piel, resulta ser altamente tóxico para los seres vivos en general y para los humanos en particular. Sobre todo en los sistemas endocrino, cardiovascular, respiratorio, inmunológico, neurológico, y gastrointestinal además de poder afectar la piel y los riñones. El plomo no es biodegradable y persiste en el suelo, en el aire, en el agua y en los hogares. Nunca desaparece sino que se acumula en los sitios en los que se deposita y puede llegar a envenenar a generaciones de niños y adultos a menos que sea retirado (Valdes, 1999).

Las principales fuentes contaminantes de Pb son la fundición, el procesamiento y producción secundaria de metales, la manufactura de baterías de pigmentos y químicos, la contaminación atmosférica por gasolinas, es de importancia porque es retenido en el suelo por procesos como adsorción, el intercambio iónico, la precipitación y el acomplejamiento con materia orgánica. Normalmente se encuentra como óxido, hidróxidos y complejos oxianiónicos tiene valencia +2 y +4 la más común y la más

reactiva es +2, cuando forma complejos con ligamentos orgánicos (ácidos húmicos y fúlvicos) o inorgánicos $(\text{SO}_4)^{-2}$, Cl^- , $(\text{PO}_4)^{-3}$ y $(\text{CO}_3)^{-2}$. El minio (Pb_3O_4) continúa utilizándose como componente en pinturas con protección anticorrosiva de en estructuras metálicas de hierro expuestas a la intemperie y a la acción del agua de mar. Los alquilos de Pb, se utilizan ampliamente con el fin de aumentar el octanaje de gasolinas. A raíz de los usos mencionados, el plomo ingresa en el ambiente donde permanece indefinidamente dado su carácter de contaminante persistente.

Contaminación de suelos

La recuperación de suelos contaminados con metales pesados es uno de los problemas más difíciles de las tecnologías de descontaminación. La restauración ambiental se puede llevar a cabo por diversas estrategias que suponen eliminar los contaminantes o estabilizarlos en el suelo. Las técnicas más drásticas se basan en procesos físicos o físico-químicos, como la extracción físico-química de metales por lixiviación ácida y electro-ósmosis, o la inmovilización *in situ*, ej. vitrificación, en caso de contaminación superficial, la eliminación de la capa superficial del suelo contaminado. Estos métodos son muy drásticos, caros, precisan de equipos y personal especializado, y sólo son adecuados para la descontaminación de áreas pequeñas. Además, estos métodos eliminan la actividad biológica del suelo tratado y afectan negativamente a su estructura física (Bernal 1997).

Actualmente, en nuestro país, la investigación realizada en materia de contaminación de suelos por elementos potencialmente tóxicos (EPT) y sus potenciales

implicaciones hacia el ambiente y la salud, ha sido escasa; como consecuencia, el desarrollo tecnológico para dar solución a este tipo de problemas es insuficiente. Una de las causas de este vacío ha sido la falta de normatividad con respecto a los límites de limpieza para suelos contaminados con EPT. Muchos EPT, dependiendo de su forma química y concentración, así como de las condiciones y características del sitio en que se encuentren, pueden representar o no, un riesgo ambiental y de salud. Por esta razón, es indispensable que antes de evaluar la posibilidad de remediar un sitio, se determinen las características del contaminante (especie química, concentración, valencia, biodisponibilidad, solubilidad, toxicidad) y del sitio (pH, tipo de suelo, temperatura, permeabilidad, potencial redox), a través de una caracterización (Volke, *et al.*, 2005).

La escasez de regulaciones en materia de remediación de suelos contaminados ha generado la aparición de sitios contaminados, los que se han constituido en pasivos ambientales y causado la incertidumbre de los particulares en cuanto a las acciones que se deben llevar a cabo para remediar un sitio. En el año 1988 la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA) estableció unos criterios interinos para llenar este vacío de la normatividad ambiental, sin embargo estos criterios interinos no tienen la formalidad jurídica para hacerlos realmente aplicables. De acuerdo a los datos presentados en el Informe 1995-2000 de PROFEPA, en México se tienen identificados 61 sitios contaminados por elementos pasados [norma **PROY-NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004** por normativizar la remediación de sitios contaminados Diario Oficial de la Federación (DOF), 2005].

Como niveles de referencia se toman en cuenta las Normas Mexicanas. Los parámetros de interés son contenido soluble y total en suelo del contaminante (cuadro 2.1. y 2.2.).

Cuadro 2.1.- Niveles de referencia para contaminantes solubles según la PROY-NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. (DOF, 2005).

Concentraciones de referencia de contaminantes solubles (CR _S)	
Contaminante	Concentración (mg L ⁻¹)
Arsénico	0.500
Berilio	0.075
Cadmio	0.100
Mercurio	0.020
Níquel	0.500
Plomo	0.500
Selenio	0.100
Talio	0.192
Vanadio	0.371

Cuadro 2.2.- Niveles de referencia para contaminantes totales según la PROY-NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. (DOF, 2005).

Contaminante	Concentraciones de referencia totales (CR _T) por tipo de uso de suelo	
	Uso agrícola/residencial mg kg ⁻¹	Uso industrial mg kg ⁻¹
Arsénico	22	260
Berilio	150	1900
Cadmio	37	450
Cromo hex.	280	510
Mercurio	23	310
Níquel	1600	20000
Plomo	400	750
Selenio	390	5100
Talio	5.2	67
Vanadio	550	7200

Nota:

- A. En caso que se presenten diversos usos de suelo en un sitio, debe considerarse el uso que predomine.
- B. Cuando los programas de ordenamiento ecológico y de desarrollo urbano no estén establecidos los usos de suelo, se usara el valor residencial.
- C. La norma no aplica a los tramos delimitados por los derechos de vía.

Fitoremediación

El término fitoremediación (fito = planta y remediación = remediar) es relativamente nuevo usado por primera vez en 1991. La información de la que echa mano la fitoremediación proviene de incluir una gran variedad de áreas de investigación en: lodos, derramamiento de hidrocarburos y acumulación de metales en plantas agrícolas. El término ha sido ampliamente usado desde su principio, como una variedad de significados específicos. La fitoremediación se usa para significar la idea global de tecnologías ambientales basadas en utilizar plantas sin ninguna aplicación específica (National Risk Management, 2000).

En México, al igual que en EE.UU., la mayor parte de los suelos contaminados están sometidos a tratamientos de remediación *in situ* (~88 por ciento), más que tratamientos *ex situ* (~12 por ciento). Del total de las empresas autorizadas para remediar suelos en México, más de la mitad emplean métodos biológicos, como el composteo y la biolabranza. El lavado de suelos, la oxidación química y la separación física constituyen otra parte importante de las tecnologías de remediación más empleadas. Ninguna empresa ofrece servicios para la remediación de suelos contaminados con metales pesados (Volke y Velasco, 2002).

En Holanda, país pionero, se emplea una gama de técnicas de remediación, siendo la más común la excavación, remoción y confinamiento fuera del sitio de los materiales contaminados (40 a 60 por ciento de los casos). Sin embargo, el confinamiento tenderá a usarse cada vez menos en el futuro por dos razones: 1) el costo

está incrementándose por los requerimientos ambientales que se han impuesto últimamente al confinamiento y 2) por que está previsto que el Ministro del Ambiente prohíba la disposición de suelos contaminados en confinamientos si es técnicamente posible su limpieza. Holanda ha sido el líder en bioremediación, sobre todo fuera del sitio, aunque también ha empleado frecuentemente la incineración (Cortinas, 2002).

Las limitaciones para la fitoremediación son: que el contaminante debe estar dentro de la zona radicular de la planta, la cual crece activamente. Esto también implica al agua, profundidad, nutrientes, atmósfera, limitaciones física y químicas. Además el sitio debe ser lo bastante grande para aplicar las técnicas de cultivo apropiadas. No debe representar un peligro eminente para la salud humana o adicional al daño ambiental. También puede haber tiempo considerable entre las técnicas de fitoremediación y técnicas convencionales de cavar y confinar (Cunningham y Ow, 1996)

Ácidos fúlvicos

Del 75 – 90 por ciento de los restos orgánicos están constituidos por agua. Una fracción pequeña de materia orgánica (MO), está constituida por carbohidratos, aminoácidos, ácidos alifáticos, proteínas, grasas, etc., y en su mayor parte están formadas por las llamadas sustancias húmicas, que son una serie de compuestos de alto peso molecular. Estas sustancias húmicas han sido divididas en grupos de acuerdo a su solubilidad en soluciones ácidas y básicas concentradas: ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y huminas. Los ácidos húmicos (AH) son moléculas más grandes y complejas

que los ácidos fúlvicos, además presentan contenidos más altos de Nitrógeno (N), pero menor de grupos funcionales (Meléndez, 2003).

Los ácidos fúlvicos (AF) se distinguen de los AH por su coloración más clara, por el contenido relativamente bajo en carbono (menos del 55 por ciento) y por su buena solubilidad en agua, alcohol, álcalis y ácidos minerales. Los fulvoácidos pertenecen al grupo de los ácidos hidroxicarboxílicos y en la hidrólisis ácida forman sustancias reductoras y furfural, tienen alta capacidad de cambio (hasta 700 meq 100 g de sustancia), actúan destructivamente sobre los minerales, son propensos a formar complejos R_2O_3 que poseen gran movilidad, por lo tanto parece ser que ya no existen dudas sobre los AF como grupos independientes de materias húmicas con propiedades distintas a la de los AH. Aparte de los AF propiamente dicho se han descubierto hidratos de carbono, glucósidos, sustancias de naturaleza fenólica, ácidos urónicos y ácidos orgánicos nitrogenados. Datos obtenidos de espectroscopía infrarroja, dan testimonio de la presencia de elementos de naturaleza aromática. Sobre la baja aromatización de los AF hablan los datos de la composición elemental en el cual el porcentaje de carbono es significativamente más bajo y el de hidrógeno supera el de los AH (Meléndez, 2003).

Los AH y AF son compuestos orgánicos no muy bien definidos químicamente, que constituyen la parte más elaborada de la descomposición de la materia orgánica. Se derivan de diferentes materias primas originadas principalmente de yacimientos de carbón orgánico conocidos como lignitos, turbas, también de materiales comportados; forman humatos y fulvatos con los cationes del suelo, con lo que evitan la retrogradación. Son capaces de fijar los nutrimentos que son aplicados como

fertilizantes, disminuyendo las pérdidas por lixiviación e inmovilización. Los AH son activadores de la flora microbiana del suelo con lo que aumenta la mineralización de la materia orgánica y la consecuente liberación de nutrimentos a formas disponibles para las raíces de las plantas. Los AH y AF incrementan la capacidad de intercambio catiónico (CIC) del suelo y la retención de humedad. Estimulan el desarrollo de la raíz y a nivel foliar aumentan la permeabilidad de la membrana celular facilitando la absorción de nutrimentos y son agentes naturales quelatantes de metales catiónicos, por lo que son utilizados para la nutrición mineral de los cultivos debido a la acción acomplejante que ejercen sus grupos funcionales carboxílicos (COOH) e hidroxílicos (OH) (Molina, 2003). En el Cuadro 2.3. se muestra algunos agentes quelatantes, según el poder de complejar (quelatar).

Cuadro 2.3.- Agentes quelatantes agrupados de acuerdo con su poder quelatante (Molina, 2003).

Fuerte	Intermedio	Débil
EDTA	Poliflavonoides	Ácidos cítrico
HEEDTA	Sulfonatos	Acido ascórbico
DTPA	Ácidos húmicos	Acido tartárico
EDDHA	Ácidos fúlvicos	Acido adípico
NTA	Aminoácidos	
CDT	Acido glutámico	
	Polifosfatos	

Los AF y AH tienen efecto en la disponibilidad de metales en el suelo y aceleran la eficiencia de la fitoextracción. Además, no tiene efectos negativos como los quelatos sintéticos, como EDTA ya que disminuyen seriamente el crecimiento de la planta, sin embargo, es un esfuerzo alto el obtener éstos en cantidades suficientes para utilizarlos en la fitoremediación (Evangelou, *et al.*, 2004)

En un experimento realizado por (Heidmann, 2004) Se observó que en promedio el 81 por ciento de los AF fueron absorbidos a pH 4, el 46 por ciento a pH 6 y sólo el 17 por ciento a pH 8, respectivamente. Las SH pueden unirse a las superficies de los minerales por diversos mecanismos, incluyendo intercambio de ligadores, interacciones eléctricas, puentes por cationes y el agua e interacciones hidrofóbicas. La absorción de Pb en la superficie prenotada de grupos hidroxilo, es el más importante mecanismo de absorción. El Pb puede formar unión (puente catión) con AF formando un complejo. Altas concentraciones de Pb podrían inducir agregación de las moléculas de AF en solución, pero con Cu no. Las moléculas de AF con alto peso molecular son adsorbidas por caolinitas, con la presencia de Pb y los AF de bajo peso molecular, permanecen en solución.

Uso de Ácidos Fúlvicos en la Eliminación de Plomo de un Suelo Limo-Arcilloso

Fulvic Acids Use in Lead Lixiviation of a Loamy-Clayed Soil

Mario Alberto Moreno Raya¹, Rubén López Cervantes², Edmundo Peña Cervantes², Alfonso Reyes López³, María del Rosario Zúñiga Estrada⁴.

1.- Estudiante de Maestría en Ingeniería en Sistemas de Producción, 2.- Profesor-Investigador, Ciencias del Suelo-UAAAN, 3.- Profesor-Investigador, Horticultura-UAAAN. 4.-Investigadora del INIFAP-Coahuila, Campo Experimental Saltillo.

Resumen

Para determinar la acción de ácidos fúlvicos en la eliminación de plomo de un suelo limo-arcilloso, en macetas se colocaron 125 g del horizonte Ap y se contaminó con Pb (NO₃)₂ a cantidades de 750 y 1000 mg de Pb kg⁻¹ de suelo. Los tratamientos fueron: 3.75 mL L⁻¹ de agua de ácidos fúlvicos obtenidos de Miyaorganic[®](AFM), 0.6 mL L⁻¹ de agua del producto comercial K-tionic (K), un mg L⁻¹ del agente quelatante sintético DTPA, como testigo relativo y un testigo absoluto (agua desionizada). A éstos se les midió la acidez total (AT). Cada 24 horas colectados los lixiviados y se midió la cantidad de plomo. Los AFM fueron los más oxidados (530 cmol_c kg⁻¹) y la cantidad superior de plomo extraída (5.0 mg L⁻¹) se presentó al adicionar estos mismos compuestos a las 72 horas. Los AFM son los más oxidados, por lo que quelatan al plomo y lo colocan disponible para ser lixiviado.

Palabras clave: suelo contaminado.

Abstract

For determiner the fulvic acids action in lead lixiviation of a loamy-clayed soil, in pots was add 125 g of Ap horizon and it was contaminated with Pb (NO₃)₂, to 750 and 1000 mg of Pb kg⁻¹ of soil. The treatments were: 3.75 mL L⁻¹ of water by fulvic acids of Miyaorganic[®] (FAM), 0.6 mL L⁻¹ of water by K-tionic (K) (commercial product), 1 mg L⁻¹ of synthetic chelatant agent DTPA, as relative control and absolute control (deionized water). To these products were measured the total acidity (TA). Each 24 hours was collected the effluents and was measured the lead quantity. The FAM were the more oxidized (530 cmol_c kg⁻¹) and the lead superior quantity extracted (5.0 mg L⁻¹), when was to added this product after 72 hours. The FAM was more oxidized, for this reason this agent chelating lead and it is add an available for it can be extracted.

Key words: polluted soil.

Introducción

El plomo es uno de los más importantes contaminantes del medio ambiente, las fuentes de contaminación por este metal pesado son múltiples e incluyen las fundidoras, las fábricas de baterías, algunas pinturas, la loza de barro vidriado cocida a baja temperatura y las gasolinas (Valdés y Cabrera, 1999). Una de las causas de la contaminación de suelos agrícolas, por metales pesados, se debe al uso de fertilizantes y plaguicidas de forma prolongada. Los fertilizantes fosforados contienen plomo, zinc, arsénico y cadmio, porque la roca fosfórica de donde los elaboran, los contiene y el uso de ciertos plaguicidas ha contribuido a aumentar los niveles de plomo, arsénico, mercurio y cobre, ya que algunos poseen hasta más del 25 % de zinc. Compuestos a base de cobre y zinc,

como defoliantes, son empleados con bastante frecuencia en la producción de frutales y hortalizas (Bernal, 1997).

Las sustancias húmicas (SH) son los ácidos húmicos (AH), los ácidos fúlvicos (AF) y las huminas residuales (HR) y son definidas como una mezcla heterogénea de macromoléculas orgánicas, con estructura química muy compleja, distinta y más estable que su forma original y provienen de la degradación de residuos de plantas y animales, gracias a la actividad enzimática de los microorganismos (Fründ *et al.*, 1994; Schnitzer, 2000) y por metamorfismo de residuos orgánicos, después de millones de años, sepultados por arcillas en deltas de ríos (minerales fósiles) (Escobar, 2002, comunicación personal).

Los AH y los AF pueden complejar y/o quelatar cationes, debido a su alto contenido de grupos funcionales libres oxigenados. En los primeros dominan los grupos funcionales carboxilos y para los segundos, los grupos oxhidrilos fenólicos, porque más del 80 % de la estructura molecular de dichos ácidos, está formada por los grupos funcionales mencionados (Schnitzer, 2000), sin embargo, contrario a lo anterior encontró López (2002), al analizar compuestos húmicos extraídos de compostas.

Para remediar suelos contaminados con metales pesados, se han empleado agentes quelatantes sintéticos (EDTA, DTPA, etc.), pero son costosos y difícil de conseguir, por lo que se hace necesaria la búsqueda de alternativas económica y ecológicamente factibles, para colocar los metales pesados disponibles a las plantas y así estar en posibilidades de remediar suelos contaminados con estos materiales contaminantes.

Por lo anterior, el objetivo fue determinar la acción de ácidos fúlvicos en la eliminación de plomo de un suelo limo-arcilloso.

Materiales y Métodos

El experimento se efectuó en laboratorio. El horizonte Ap de un suelo con textura limo-arcillosa (pipeta de Kilmer *et al.*, 1949), pH (relación 1:2, peso /volumen) de 7.6, 0.8 % de materia orgánica (Walkley y Black, 1934) y densidad aparente de 1.14 g cm^{-3} (método de probeta), fue colectado, seco al aire y tamizado con una malla de dos milímetros de diámetro. En macetas de 12.5 cm de diámetro por ocho centímetros de alto, se colocaron 125 g del suelo y se contaminó con Nitrato de plomo $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a cantidades de 750 y 1000 mg de Pb kg^{-1} de suelo. Dos días después se agregaron los tratamientos: ácidos fúlvicos (al 14 %), obtenidos de Miyaorganic[®] (López, 2002), el producto comercial denominado K-tionic (al 25 %, Grupo Bioquímico Mexicano), a la cantidad de 3.75 mL L^{-1} de agua, un mg L^{-1} del agente quelatante sintético DTPA (ácido dietilentriaminopentaacético), como testigo relativo y un testigo absoluto (agua destilada). A éstos se les midió la acidez total y los grupos funcionales oxigenados (Schnitzer y Gupta, 1965) (Cuadro 1). Cada 24 horas, en cinco ocasiones, se recolectaron los lixiviados después de aplicar agua desionizada y la cantidad de plomo (Pb), medida con espectrofotómetro de absorción atómica (EAA) (Perkin Elmer- 2380). Los tratamientos se repitieron en tres ocasiones y distribuyeron de acuerdo a un diseño experimental completamente al azar, se realizó un análisis de varianza (ANVA) y la comparación de medias por Tukey ($P < 0.01$ y 0.05), para lo cual se empleó el paquete para computador Statistical Analysis System (SAS) y con el ajuste a un modelo de correlación polinomial se determinó el coeficiente de relación entre los tratamientos y la cantidad de plomo extraído del suelo en función del tiempo.

Cuadro 1.- Acidez total (AT), grupos funcionales libres carboxilos (-COOH) y grupos funcionales libres oxidrilos fenólicos (-OH) de diversos compuestos orgánicos, adicionados a un suelo contaminado con plomo.

	AT ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	-COOH ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	-OH ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	Porcentaje
K-tionic	182	74	108	25.0
AFM	702	530	172	14.0
DTPA	551	341	210	

Resultados y Discusión

De acuerdo al análisis estadístico, se tiene que sólo a las 24 horas de aplicados los tratamientos hay efecto estadístico significativo de los tratamientos DTPA y AFM. Esto es, el plomo fue atrapado por los agentes quelatantes y lo trasladaron fuera del suelo (lixiviaron) (Cuadro 2).

Al agregar el DTPA en el suelo contaminado con $1000 \text{ mg de Pb kg}^{-1}$, a las 48 horas se extrajeron 4.8 mg L^{-1} de Pb lixiviado, con una alta correlación ($R^2 = 0.82$) y a la adición de los AFM, 6.2 mg L^{-1} a las 120 horas, con una alta correlación ($R^2 = 0.93$) (Figuras 1 y 2). Al aplicar el testigo absoluto, a las 24 horas no se extrajo nada de Pb, de ahí hasta las 72 horas se alcanzó el máximo valor (4.0 mg L^{-1}) y decreció a las 120 horas (2 mg L^{-1}).

Al agregar el DTPA en el suelo contaminado con $750 \text{ mg de Pb kg}^{-1}$, a las 72 horas el mayor valor de Pb extraído fue de 3.5 mg L^{-1} , con una correlación media ($R^2 = 0.62$) y de ahí decreció hasta las 72 horas. Al adicionar los AFM, la cantidad superior extraída de Pb (5.0 mg L^{-1}) se presentó a las 72 horas con una buena correlación ($R^2 = 0.72$), sin embargo, a partir de ahí los valores presentaron una rápida caída (Figuras 3 y 4).

A manera de discusión se puede establecer que al agregar los AFM en el suelo contaminado con $750 \text{ mg de Pb kg}^{-1}$ de suelo, se obtuvo el valor superior de Pb lixiviado. Esto quiere decir que los grupos funcionales libres (-COOH) de los AFM actuaron como ligantes naturales del plomo y posteriormente lo colocaron disponible

para las plantas, porque las sustancias húmicas están bien polimerizadas y bien oxidadas (AFM=530 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$). Aquí es necesario considerar el número de cargas eléctricas negativas (de 1 a n : donde n es el número total de sitios aniónicos disponibles) de las moléculas orgánicas, las cuales pudieron ser equilibradas por cargas positivas de los cationes (Fründ *et al.*, 1994). Mientras que para Evangelou *et al.*, (2004), todas las moléculas que sirven como agentes quelatantes, sin importar su origen, tiene una capacidad limitada de unir moléculas o iones, dependiente de la cantidad de sitios de unión (cargas eléctricas negativas).

Cuadro 2.- Análisis de varianza de los contenidos de plomo lixiviados de un suelo contaminado, al adicionar ácidos fúlvicos extraídos de una composta de gallinaza.

Tiempo		F	P>F	Tratamiento sobresaliente
24 horas	Factor A	2.9794	0.100 NS	
	Factor B	1.6873	0.209 NS	
	Interacción	0.3952	0.761 NS	
48 horas	Factor A	0.9259	0.648 NS	DTPA
	Factor B	5.1728	0.011 *	AFM
	Interacción	4.7778	0.014 *	
72 horas	Factor A	1.3838	0.256 NS	
	Factor B	0.1225	0.945 NS	
	Interacción	1.1676	0.353 NS	
96 horas	Factor A	0.1984	0.665 NS	
	Factor B	0.5223	0.667 NS	
	Interacción	1.6883	0.209 NS	
120 horas	Factor A	3.8519	0.065 NS	
	Factor B	0.5204	0.678 NS	
	Interacción	1.3789	0.285 NS	

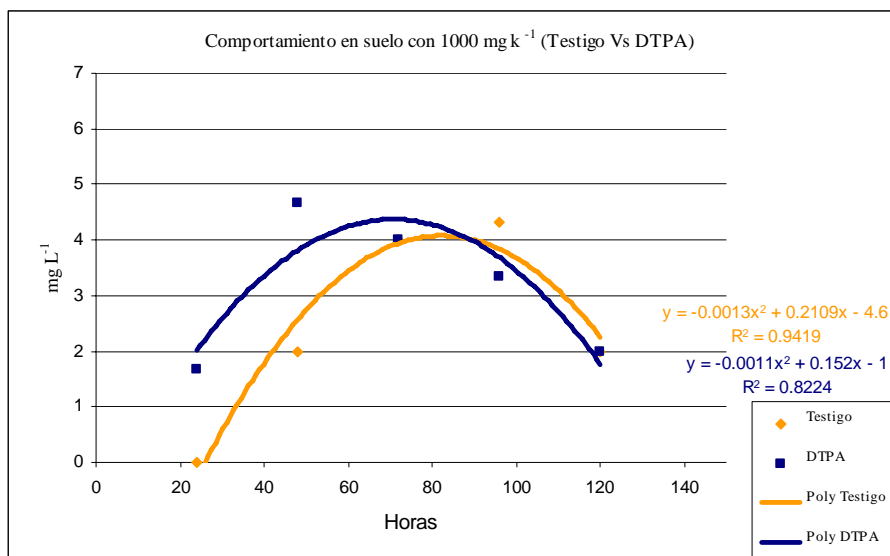


Figura 1.- Correlación entre la cantidad de plomo extraída de un suelo y el tiempo al adicionar DTPA, en laboratorio.

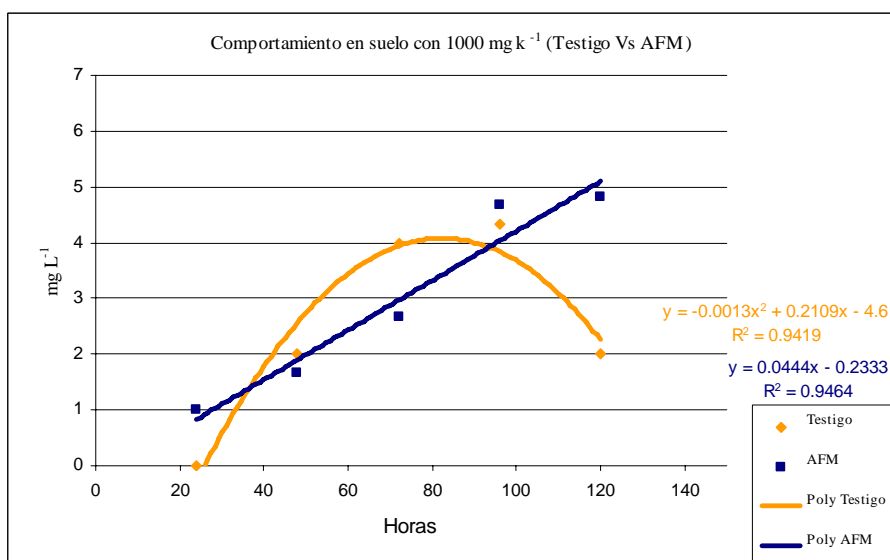


Figura 2.- Correlación entre la cantidad de plomo extraída de un suelo y el tiempo, al adicionar ácidos fúlvicos obtenidos de una composta a base de gallinaza (AFM), en laboratorio.

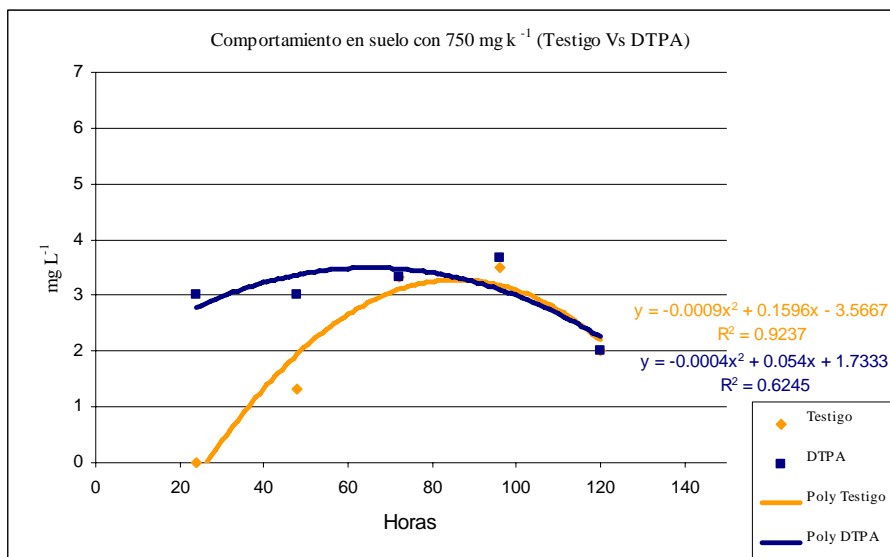


Figura 3.- Correlación entre la cantidad de plomo extraída de un suelo contaminado con 750 mg de Pb kg⁻¹ de suelo y el tiempo al adicionar DTPA, en laboratorio.

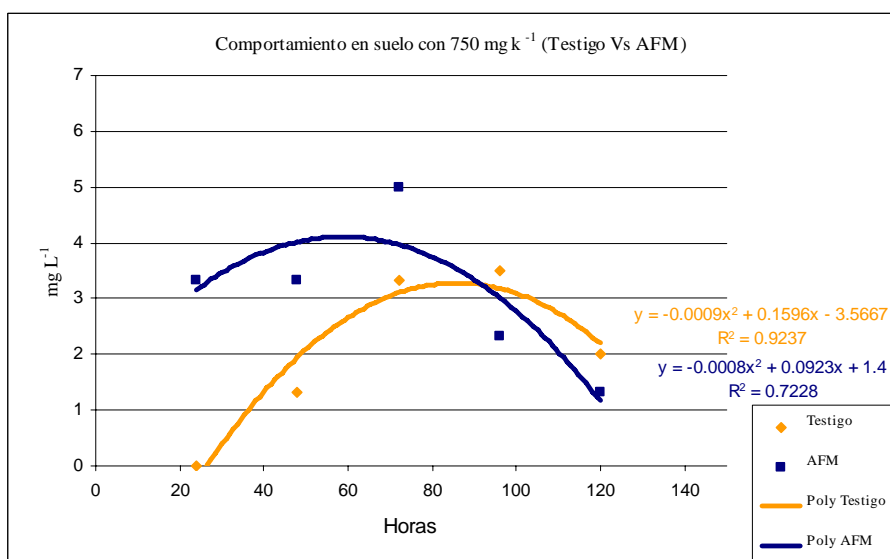


Figura 4.- Correlación entre la cantidad de plomo extraída de un suelo y el tiempo, al adicionar ácidos fúlvicos obtenidos de una composta a base de gallinaza (AFM), en laboratorio.

Conclusión

Los ácidos fúlvicos extraídos de la composta, son los más oxidados por lo que quelatan al plomo y lo colocan disponible para ser lixiviado.

Literatura citada

- Bernal, M. P. 1997. Apuntes. Departamento de Conservación del Suelos y Aguas y Manejo de Residuos Orgánicos de Edafología y Biología Aplicada del Segura. Consejo Superior de Investigación Científica. (CSIC). Murcia, España.
- Evangelou, W. H. M., H. Daghan and A. Schaeffer. 2004. The Influence of Humic Acids on the Phytoextraction of Cadmium from Soil. *Chemosphere*, 57:207-213. Elsevier.
- Fründ, R., k. Guggenberg, K. Haider, H. Knicker, I. Kögel-Knaber, H.-D. Lüdeman, J. Luster, W. Zech and M. Spiteller. 1994. Recent advances in the Spectroscopic Characterization of soil Humic Substances and their Ecological Relevance. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk*, 157: 175-186.
- Kilmer, V. J. Robinson, and L. T. Alexander. 1949. Methods of Making Mechanical Analysis of Soils. *Soil Sciences*. 68: 15-24.
- López, C. R. 2002. Comportamiento de Substancias Húmicas de Diverso Origen en al Física de un Suelo Limo-Arcilloso y en la Fisiología del Tomate. Tesis Doctoral en Sistemas de Producción. Universidad Autónoma Agraria “Antonio Narro” Buenavista, Saltillo, Coahuila, México.
- Schnitzer, M. 2000. Life Time Perspective on the Chemistry of Soil Organic Matter. D. L. Sparks (Ed.). *Advances in Agronomy*, Academic Press. 98: 3-58.
- Schnitzer, M. and U. C. Gupta. 1965. Determination of Acidity in Soil Organic Matter. *Soil Science Society American Proceeding*. 29: 274-277.
- Valdés, P. F. y V. M. Cabrera M. (1999). La Contaminación por Metales Pesados en Torreón, Coahuila, México. En *Defensa del Ambiente*, A. C. Texas Center for Policy Studies- CILADHAC. Primera Edición.
- Walkley, A. and I. A. Black. 1934. An Examination of the Degtjareff Method for Determining Soil Organic Matter, and a Proposed Modification of the Chromic Acid Titration Method. *Soil Science*. 37: 29-38.

**Uso de ácidos Fúlvicos y Girasol Ornamental en la Remediación de un Suelo
Contaminado con Plomo**

**Fulvic Acids and Ornamental Sunflower Use in the Remediation of Contaminated
Soil with Lead**

Abstract

With the aim of recover a polluted soil with lead (Pb), in four plots of 1.25 m² in four plots of alkaline soil, it was add 750 mg of Pb kg⁻¹ of soil and in other four plots was add 1000 mg of Pb kg⁻¹ of soil. Also, it was add 10.4 ml L⁻¹ of fulvic acids extracted from compost (MFA), 0.6 ml L⁻¹ of K-tionic (commercial fulvic acids) and 1 mg L⁻¹ of DTPA (synthetic chelating agent) and it was sow 49 plants m⁻² of hybrid “sunbrigh” ornamental sunflower (OS). It was measure the plant length (PL), steam diameter (SD), outer flower diameter (OD) and inner flower diameter (ID), harvest days (HD) and Pb quantity of plant (in steam, foliage and flower tissue). It have not statistical treatments effect in PL and SD, but in OD, ID and HD in they have high statistical effect and when it was add the MFA in the polluted soil with 1000 mg of Pb kg⁻¹ of soil, the sunflower take it 2.954 kg ha⁻¹ of Pb and this was 54.7 % more than the yield sunflower in the polluted soil with 750 mg kg⁻¹ of Pb and the K (1.903 kg ha⁻¹) added. With the use of MFA and OS, are possible recover polluted lead soils, but in time function.

Key words: fulvic acids, soils recovery.

Resumen

Con el objetivo de recuperar un suelo contaminado con plomo (Pb), en cuatro áreas de 1.25 m² de suelo con 750 mg de Pb kg⁻¹ de suelo y cuatro con 1000 mg kg⁻¹ de plomo (Pb), se agregaron 10.4 mg L⁻¹ de ácidos fúlvicos extraídos de una composta (AFM), 0.6 ml L⁻¹ de K-tionic (K) (ácidos fúlvicos comerciales) y 1 mg L⁻¹ de DTPA (agente quelatante sintético) y se sembraron 49 plantas m⁻² de girasol ornamental (GO) del híbrido “sunbrigh”. Se midió la altura de planta (AP), el diámetro del tallo (DT), diámetro externo (DEC) e interno del capítulo floral (DIC), días a cosecha (DC) y la cantidad de plomo en la planta (tejido vegetal de tallo, follaje y capítulo). No hay efecto estadístico significativo de los tratamientos en la AP y el DT, mientras que en el DEC, DIC y DC, el efecto estadístico fue altamente significativo y al adicionar los AFM al suelo contaminado con 1000 mg de Pb kg⁻¹ de suelo, el girasol extrajo 2.945 kg de Pb ha⁻¹, lo que representó 54.7 % más que el girasol producido en el suelo contaminado con 750 mg de Pb kg⁻¹ de suelo y la aplicación del K (1.903 kg de Pb ha⁻¹). Con el uso de los AFM y el GO, es posible recuperar suelos contaminados con plomo, pero en función del tiempo.

Palabras clave: ácidos fúlvicos, recuperación de suelos.

Introducción

Los metales pesados se han convertido en un tema actual tanto en el campo ambiental como en el de salud pública. Los daños que causan son tan severos y en ocasiones tan ausentes de síntomas, que las autoridades ambientales y de salud de todo el mundo

ponen mucha atención en minimizar la exposición de la población, a estos elementos tóxicos (Valdés y Cabrera, 1999).

Los investigadores anteriores, continúan su comentario al establecer que el plomo es uno de los más importantes contaminantes del medio ambiente, las fuentes de contaminación por este metal pesado son múltiples e incluyen las fundidoras, las fábricas de baterías, algunas pinturas, la loza de barro vidriado cocida a baja temperatura y las gasolinas. El plomo existe naturalmente en la corteza terrestre, de donde es extraído y procesado para usos diversos, no es biodegradable y persiste en el suelo, en el aire, en el agua y en los hogares y nunca desaparece sino que se acumula en los sitios en los que se deposita y puede llegar a envenenar a generaciones de niños y adultos a menos que sea retirado.

Una de las causas de la contaminación de suelos agrícolas, por metales pesados, se debe al uso de fertilizantes y plaguicidas de forma prolongada. Los fertilizantes fosforados contienen plomo, zinc, arsénico y cadmio, porque la roca fosfórica de donde los elaboran, los contiene y el uso de ciertos plaguicidas ha contribuido a aumentar los niveles de plomo, arsénico, mercurio y cobre, ya que algunos poseen hasta más del 25 % de zinc. Compuestos a base de cobre y zinc, como defoliantes, son empleados con bastante frecuencia en la producción de frutales y hortalizas (Bernal, 1997).

Los suelos agrícolas del Noreste de México se caracterizan por poseer pH de 7.8 a 8.7, menos de uno por ciento de materia orgánica, la fracción arcilla esta dominada por illitas y montmorillonitas y más del 25 por ciento de carbonatos de calcio (FAO/UNESCO, 1994), lo que provoca fijación de iones metálicos, como el plomo, el cual es insoluble en suelos con estas características. La recuperación de éstos, es uno de los problemas más difíciles de resolver por los especialistas en remediación de suelos.

Una técnica económica empleada para remediar suelos contaminados con metales pesados, es la fitoremediación, la cual es definida como el uso de plantas verdes para remover contaminantes del medio ambiente y se han empleado ciertos agentes quelatantes (compuestos orgánicos ligantes sintéticos de cationes), los cuales facilitan la disponibilidad de iones metálicos para el crecimiento de las plantas (Raskin *et al.*, 1997). Así, por ejemplo, el EDTA (ácido ethilenedraminetetraacético), es particularmente efectivo ya que facilita la fitoextracción de cadmio (Cd), cobre (Cu), níquel (Ni), plomo (Pb) y zinc (Zn) a la adición de 10 mmol kg⁻¹ de un suelo contaminado con 1200 mg kg⁻¹ de Pb, el cual resultó con una acumulación de 1.6 por ciento en tallos de *B. juncea*. El agente quelatante sintético fue efectivo cuando se aplicó algunos días antes de cosechar las plantas (Blaylock *et al.*, 1997).

Las sustancias húmicas (SH) son los ácidos húmicos (AH), los ácidos fúlvicos (AF) y las huminas residuales (HR) y son definidas como una mezcla heterogénea de macromoléculas orgánicas, con estructura química muy compleja, distinta y más estable que su forma original y provienen de la degradación de residuos de plantas y animales, gracias a la actividad enzimática de los microorganismos (Fründ *et al.*, 1994; Schnitzer, 2000) y por metamorfismo de residuos orgánicos, después de millones de años, sepultados por arcillas en deltas de ríos (minerales fósiles) (Escobar, 2002, comunicación personal).

Los AH y los AF pueden complejar y/o quelatar cationes, debido a su alto contenido de grupos funcionales libres oxigenados. En los primeros dominan los grupos funcionales carboxilos y para los segundos, los grupos oxhidrilos fenólicos, porque más del 80 % de la estructura molecular de dichos ácidos, está formada por los grupos funcionales

mencionados (Harter y Naidu, 1995; Schnitzer, 2000), sin embargo, contrario a lo anterior encontró López (2002), al analizar compuestos húmicos extraídos de compostas. Las SH producen múltiples beneficios a la agricultura, ya que se infiere que intervienen directamente en el crecimiento vegetal, pero, no hay evidencia de que intervengan en algunos procesos fisiológicos vegetales. Además, se cree que actúan indirectamente en la disponibilidad de iones y su posterior traslocación dentro de la planta (Kuiters y Mulder, 1993), es decir, actúan como suplidores y reguladores de la nutrición vegetal en forma similar a los intercambiadores de iones sintéticos (quelatos) (Orlov, 1995; Pettit, 2004), sin embargo, el o los procesos de cómo sucede esto, aún no está dilucidado.

Para Harter y Naidu (1995), los elementos metálicos son más rápidamente adsorbidos por los compuestos húmicos, que los alcalino-térreos. Prasad y Sarangthem (1993), encontraron que el DTPA (ácido diethylenetriaminepentaacetico) es mas efectivo para prevenir la fijación de zinc (Zn) en un suelo calcáreo y el EDTA substancialmente retarda la adsorción del elemento. Ellos encontraron que ácidos fúlvicos fueron mucho menos efectivos que los dos quelatos sintéticos en complejar Zn en solución. Neal y Sposito (1986), reportaron que la adsorción de cadmio (Cd) por un Aridisol y un Alfisol, fue inhibida por la presencia de materia orgánica soluble, proveniente de residuos orgánicos de bovinos.

Evangelou *et al.*, (2004), emplearon DTPA con hierro (DTPA-Fe), ácidos húmicos obtenidos de leonardita como agentes quelatantes y plantas de tabaco (*N. Tabacum* SR-1), en laboratorio, para fitoextraer cadmio (Cd) de un suelo contaminado y concluyen que los ácidos húmicos tienen un efecto positivo en la biohabilidad del metal pesado y aceleran la fitoextracción de éste. Además, los ácidos no tienen efectos negativos como el DTPA-Fe, al emplearse como agentes quelatantes, en el crecimiento de las plantas de

tabaco. Sin embargo, debido al gran esfuerzo realizado para obtener los ácidos húmicos en grandes cantidades para poder emplearlos en la fitoextracción del Cd, estos ácidos no sirven como una alternativa económica, al igual que los agentes quelatantes sintéticos, por lo que se hace necesario seguir investigando con agentes quelatantes naturales que sean económicos.

Los agente quelatantes sintéticos (EDTA, DTPA, etc.) son costosos y difícil su consecución, por lo que se hace necesaria la búsqueda de alternativas económica y ecológicamente factibles, para colocar los metales pesados disponibles a las plantas y así estar en posibilidades de remediar suelos contaminados con estos materiales contaminantes.

Por lo comentado, el objetivo del trabajo fue determinar el comportamiento de ácidos fúlvicos y girasol ornamental en la recuperación de un suelo contaminado con plomo, en condiciones de “cielo abierto”.

Materiales y Métodos

Metodología

Los AF empleados como tratamientos, fueron obtenidos de una composta elaborada a base de gallinaza (Miyaorganic[®]), obtenidos mediante la metodología adecuada por López (2002), fueron denominados AFM y poseen una concentración de 14 por ciento.

A los AFM, por reacción ácido-base, por triplicado se les midió la acidez total (AT), es decir, los grupos funcionales libres carboxilos ($-\text{COOH}$) y oxhidrilos ($-\text{OH}$) en $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ (Schnitzer y Gupta, 1965), además, esto también se le realizó al producto comercial

denominado K-tionic (ácidos fúlvicos de leonardita-mineral fósil) y al DTPA (agente quelatante sintético), los cuales fueron empleados como tratamientos.

Realizado lo anterior, en “camas” de siembra del área experimental del Departamento de Ciencias del Suelo del *Campus* principal de la UAAAN, con plástico se separaron ocho áreas de 1.25 m², de las cuales cuatro fueron contaminadas con nitrato de plomo Pb(NO₃)₂ a razón de 1000 mg kg⁻¹ de suelo y las otras cuatro con 750. Cada área fue un tratamiento. Después, se regó con el fin de solubilizar e incorporar el plomo al suelo; se dejó reposar durante ocho días y se adicionaron los tratamientos, estos fueron: 10.4 ml L⁻¹ de agua de AFM; 0.6 ml L⁻¹ de K-tionic, llamado K; como testigo relativo 1 mg L⁻¹ del agente quelatante sintético DTPA y un testigo absoluto (agua de riego, pH = 7.4) (T) (Cuadro 2). Posterior a ello se sembró un híbrido de girasol ornamental, cv. “Sunbrighth” (SAKATA Seeds de México, S. A. de C. V.), a la cantidad de 49 plantas m⁻².

Cuadro 2.- Distribución de los tratamientos adicionados a un suelo contaminado con plomo.

Número	Suelo contaminado (mg Pb kg ⁻¹ de suelo)	Tratamientos
1	750	T
2	750	DTPA (1 mg L ⁻¹)
3	750	K (0.6 ml L ⁻¹)
4	750	AFM (10.4 ml L ⁻¹)
5	1000	T
6	1000	DTPA (1 mg L ⁻¹)
7	1000	K (0.6 ml L ⁻¹)
8	1000	AFM (10.4 ml L ⁻¹)

Las variables evaluadas a la planta fueron: altura de planta (AP), diámetro de tallo (DT), diámetro interno de capítulo (DIC) y externo de capítulo (DEC) y días a cosecha (DC). De los 10 cm superficiales de suelo y de tejido vegetal de follaje, se colectaron muestras después de seis semanas y al final del ciclo del cultivo. Al suelo se le midieron los contenidos totales y asimilables de plomo, así como al tejido vegetal de follaje (vía húmeda, con una mezcla de ácido nítrico y perclórico), la cantidad total de plomo. Para esto se empleó un espectrofotómetro de absorción atómica (EAA) (Perkin Elmer, 2380). Al final del ciclo, además, se midió el contenido total de plomo a tejido vegetal de follaje, raíz, tallo, capítulo y suelo por el mismo método.

El trabajo se distribuyó de acuerdo a un Diseño Experimental Completamente al Azar, con arreglo factorial, donde el factor A fueron las cantidades con que se contaminó al

suelo (750 y 1000 mg de Pb kg⁻¹ de suelo) y el factor B los tratamientos. El análisis estadístico consistió en el Análisis de Varianza (ANVA) y la prueba de medias de Tukey (P < 0.01 y 0.05), para lo cual se empleó el paquete para computador Statistical Analysis System (SAS).

Resultados y Discusión

Los Tratamientos

Los AFM, aventajaron en la AT con 285 y 27 por ciento, respectivamente al K-tionic y al DTPA, además, presentaron mayor cantidad de grupos funcionales libres carboxilos, esto porque la cantidad de grupos funcionales libres oxigenados dominantes son los carboxilos (-COOH). Aquí se revela la tendencia de que conforme aumenta la cantidad de grupos funcionales carboxilo, en un tipo de substancia, decrecen los grupos funcionales hidroxilo fenólicos (-OH) y viceversa en el otro compuesto húmico. Esta variación es de acuerdo al origen de materia orgánica de donde provengan (Aleksandrova, 1994; Fründ *et al.*, 1994), aunque los AF siempre estarán mas oxidados que los AH, independientemente de la fuente de origen (Schnitzer, 2000; Pettit, 2004).

Cuadro 3.- Acidez total (AT), grupos funcionales libres carboxilos (-COOH) y grupos funcionales libres oxidrilos fenólicos (-OH) de diversos compuestos orgánicos, adicionados a un suelo contaminado con plomo.

	AT	-COOH	-OH	Porcentaje
	($\text{cmol}_c \text{ Kg}^{-1}$)	($\text{cmol}_c \text{ Kg}^{-1}$)	($\text{cmol}_c \text{ Kg}^{-1}$)	
K-tionic	182	74	108	25.0
AFM	702	530	172	14.0
DTPA	551	341	210	

Comportamiento de Ácidos Fúlvicos en la Remediación del Suelo Contaminado con Plomo

En las variables AP y DT no hay efecto estadístico significativo, mientras que en el DEC, DIC, y en los DC hay efecto estadístico altamente significativo de los tratamientos, al 95 y 99 por ciento de confianza (Cuadro 4). Al añadir 10.4 mg L^{-1} de los AFM, el valor (12.1 cm) del DEC del girasol, aventajó en nueve por ciento a los vegetales producidos en el suelo contaminado con $750 \text{ mg de Pb kg}^{-1}$ de suelo (11.1 cm) y en 4.3 por ciento, cuando el suelo se contaminó con $1000 \text{ mg de Pb kg}^{-1}$ de suelo (11.6 cm). El DIC alcanzó el mayor valor medio (6.4 cm) al adicionar 10.4 ml L^{-1} de los AFM, porque superó en 18.5 por ciento al girasol establecido en el suelo contaminado con $750 \text{ mg de Pb kg}^{-1}$ de suelo (5.4 cm) y con 12.3 por ciento, al contaminar el suelo con $1000 \text{ mg de Pb kg}^{-1}$ de suelo (5.7 cm). Cuando se agregó 1 mg L^{-1} del DTPA, los DC fueron menos (84 días), ya que con este tratamiento se sobrepasó en uno por ciento a las plantas

establecidas (88 días) en el suelo contaminado con 1000 mg de Pb kg⁻¹ de suelo más los AFM.

En forma general se puede establecer que el órgano con mayor contenido de materia seca, fue el tejido del testigo absoluto con 750 mg de Pb kg⁻¹, superando al testigo relativo (DTPA en un suelo contaminado con 750 mg de Pb kg⁻¹) fue superado con 25 por ciento y al testigo absoluto (agua) en un suelo con 1000 mg de Pb kg⁻¹, 18.8 por ciento.

Las plantas que más extrajeron plomo del suelo contaminado con 1000 mg de Pb kg⁻¹ de suelo, fueron las producidas en el área donde se agregaron los AFM (2.945 kg ha⁻¹), porque sobrepasó en 54.7 por ciento al área contaminada con 750 mg de Pb kg⁻¹ de suelo y donde se adicionó el K (1.903 kg ha⁻¹) (Figura 1).

Cuadro 4.- Concentrado del análisis de varianza (ANVA) de algunas variables medidas a girasol ornamental, al adicionar varias sustancias orgánicas a un suelo contaminado con plomo (Pb).

Variables	FV	Fc	p	
			0.05	0.01
	Tratamientos	2.25 N.S	3.01	4.72
Altura de planta	Niveles de Pb.	2.51 N.S	4.26	7.82
	Interacción	1.48 N.S	3.01	4.72
Diámetro de tallo	Tratamientos	1.60 N.S	3.01	4.72
	Niveles de Pb.	0.35 N.S	4.26	7.82
	Interacción	0.84 N.S	3.01	4.72
Diámetro externo de capítulo	Tratamientos	1.29 N.S	3.01	4.72
	Niveles de Pb.	0.29 N.S	4.26	7.82
	Interacción	3.84 *	3.01	4.72
Diámetro interno de capítulo	Tratamientos	6.36 **	3.01	4.72
	Niveles de Pb.	6.75 *	4.26	7.82
	Interacción	2.56 N.S	3.01	4.72
Días a cosecha	Tratamientos	0.21 N.S	3.01	4.72
	Niveles de Pb.	6.54 *	4.26	7.82
	Interacción	1.40 N.S	3.01	4.72

* = significantes (al 0.05)

** = altamente significativa (al 0.01)

N.S = No significativa

A manera de discusión, se puede establecer que los grupos funcionales libres ($-\text{COOH}$) de los AFM actuaron como ligantes naturales del plomo y posteriormente lo colocaron disponible para las plantas. Esto quiere decir que las sustancias húmicas están bien polimerizadas y bien oxidados ($\text{AF} = 530 \text{ (cmol}_c \text{ kg}^{-1})$). Aquí es necesario considerar el número de cargas eléctricas negativas (de 1 a n : donde n es el número total de sitios aniónicos disponibles) de las moléculas orgánicas, las cuales pudieron ser equilibradas por cargas positivas de los cationes (Fründ *et al.*, 1994). Mientras que para Evangelou *et al.*, (2004), todas las moléculas que sirven como agentes quelatantes, sin importar su origen, tiene una capacidad limitada de unir moléculas o iones, dependiente de la cantidad de sitios de unión (cargas eléctricas negativas).

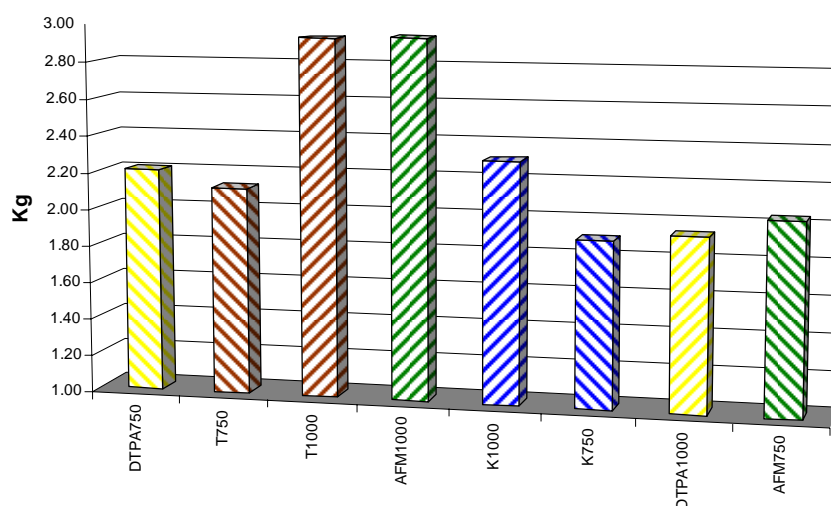


Figura 1.- Contenido de plomo de plantas de girasol ornamental “sunbrigh” y uso de compuestos orgánicos en un suelo contaminado (ha).

La gran importancia de precisar la química de la unión de metales traza con las sustancias húmicas, radica en la extensión de la complejación, la estabilidad de los complejos y el efecto de la formación de los complejos en propiedades como su solubilidad, pero, esto es un tema de bastante controversia. La AT es generalmente considerada como la que provee una adecuada medida de la habilidad de las sustancias húmicas para unirse con metales, sin embargo, existe la posibilidad de que grupos funcionales no oxigenados podrían estar involucrados (Harter y Naidu, 1995; Orlov, 1995; Schnitzer, 2000), además, aquí es necesario considerar la capacidad de intercambio catiónico de la raíz (Marschner, 1995).

Conclusiones

La aplicación de ácidos fúlvicos afecta el vigor de las plantas de girasol de manera negativa, aunque es poco marcada esto es debido a el efecto quelatante en el suelo, pues provocan pseudo deficiencias. La aplicación de AFM produjeron un efecto en el desarrollo del capítulo de forma favorable. Además, en los días a cosecha son afectados según la cantidad de plomo contenido en el suelo junto con la aplicación del quelatante sintético (DPTA) y los ácidos fúlvicos de K-tionic y los extraídos de la composta de Miyamonte beneficiando a el girasol en contenidos de $1000 \text{ gm de Pb Kg}^{-1}$ de suelo.

En la fitoextracción con girasol es mejor llevar hasta la etapa final el cultivo, la parte aérea de planta que acumula mas Pb son las hojas. Además en la raíz es donde se

encuentra una concentración mayor de plomo que en toda la planta, las sustancias quelatantes producen una acumulación menor en estas y el Pb es traslocado a las hojas.

Los ácidos fúlvicos extraídos de la composta tienen un efecto sobre la disponibilidad del Pb soluble en el suelo aumentando los niveles comparados con diferentes sustancias quelatantes y un suelo sin quelatante. La extracción total de Pb por el girasol fue mayor en el tratamiento donde se aplicaron los AFM en un suelo contaminado con 1000 mg de Pb Kg⁻¹ de suelo.

Literatura Citada

Aleksandrova. I. V. 1994. Interactions of Structure Units and the Strength of their Fixation in Molecules of Humic-Likes Substances. Eurasian Soil Science, 26 (2): 35-43.

Bernal, M. P. 1997. Apuntes. Departamento de Conservación del Suelos y Aguas y Manejo de Residuos Orgánicos de Edafología y Biología Aplicada del Segura. Consejo Superior de Investigación Científica. (CSIC). Murcia, España.

Blaylock, M. J., D. E. Salt, S. Dushenkov O., C. Gussman, Y. Kapulnik, B. D. Ensley and I. Raskin. 1997. Enhanced Accumulation of Pb in Indian Mustard by Soil-Applied Chelating Agents. Environ Sci. Tech.

- Evangelou, M. W. H. Hactice, D. Andreas, S. 2004. The Influence of Humic Acids on the Phytoextraction of Cadmium from Soil. *Chemosphere*. 57 207—213
- FAO/UNESCO. 1994. World Reference Base for Soil Resources. Wageningen/Rome.
- Fründ, R., k. Guggenberg, K. Haider, H. Knicker, I. Kögel-Knaber, H.-D. Lüdeman, J. Luster, W. Zech and M. Spiteller. 1994. Recent Advances in the Spectroscopic Characterization of Soil Humic Substances and their Ecological Relevance. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 157: 175-186.
- Harter, R. D. and R. Naidu. 1995. Rol of Metal-Organic Complexation in Metal Sorption by Soils, in *Advances in Agronomy*. (Ed.) D. L. Sparks. vol. 55: 219-263.
- Kuiters, A. T. and W. Mulder. 1993. Water-Soluble Organic Matter in Forest Soils. II. Interference with Plant Cation Uptake. *Plant and Soil*, 152: 225-235.
- López, C. R. 2002. Comportamiento de Substancias Húmicas de Diverso Origen en al Física de un Suelo Limo-Arcilloso y en la Fisiología del Tomate. Tesis Doctoral en Sistemas de Producción. Universidad Autónoma Agraria “Antonio Narro” Buenavista, Saltillo, Coahuila, México.
- Marschner, H. 1995. *Mineral Nutrition of Higher Plants*, Second edition. Academic Press Limited. London, U.K.

- Neal, R. H., and G. Sposito. (1986). Effects of Soluble Organic Matter and Sewage Sludge Amendments on Cadmium Sorption by Soils at low Cadmium Concentrations. *Soil Science*. 142, 164-172
- Orlov, D. S. 1995. *Humic Substances of the Soil and General Theory of Humification*. A. A. Balkema, Publishers, Old Post, Road, Brookfield, VT. USA.
- Pettit. 2004. Organic matter, Humate, Humic acid, Fulvic acid and Humin: Their Importance in Soil Fertility and Plant Health. Huma Tech. Inc. Makers of Promax. <http://www.humate.info/>
- Prasad, B., and I. Sarangthem. (1993). Adsorption of Zinc as Affected by its Sources in Calcareous Soils. *J. Ind. Soc. Soil Sci.* 41, 261-265.
- Raskin, I., R. D. Smith and D.E. Salt. 1997. Phytoremediation of Metals: Using Plants to Remove Pollutants from the Environment. *Biotechnology*. 8:221-226.
- Schnitzer, M. 2000. Life Time Perspective on the Chemistry of Soil Organic Matter. D. L. Sparks (Ed.). *Advances in Agronomy*, Academic Press. 98: 3-58.
- Schnitzer, M. and U. C. Gupta. 1965. Determination of Acidity in Soil Organic Matter. *Soil Science Society American Proceeding*. 29: 274-277.

Valdés, P. F. y V. M. Cabrera M. (1999). La Contaminación por Metales Pesados en Torreón, Coahuila, México. En Defensa del Ambiente, A. C. Texas Center for Policy Studies- CILADHAC. Primera Edición.

CONCLUSIONES

Los ácidos fúlvicos extraídos de la composta, son los más oxidados por lo que quelatan al plomo y lo colocan disponible para ser lixiviado.

La aplicación de ácidos fúlvicos afecta el vigor de las plantas de girasol de manera negativa, aunque es poco marcada esto es debido a el efecto quelatante en el suelo, pues provocan pseudo deficiencias. La aplicación de AFM produjeron un efecto en el desarrollo del capitulo de forma favorable. Además, en los días a cosecha son afectados según la cantidad de plomo contenido en el suelo junto con la aplicación del quelatante sintético (DPTA) y los ácidos fúlvicos de K-tionic y los extraídos de la composta de Miyamonte beneficiando a el girasol en contenidos de 1000 gm de Pb Kg⁻¹ de suelo.

En la fitoextracción con girasol es mejor llevar hasta la etapa final el cultivo, la parte aérea de planta que acumula mas Pb son las hojas. Además en la raíz es donde se encuentra una concentración mayor de plomo que en toda la planta, las sustancias quelatantes producen una acumulación menor en estas y el Pb es traslocado a las hojas.

Los ácidos fúlvicos extraídos de la composta tienen un efecto sobre la disponibilidad del Pb soluble en el suelo aumentando los niveles comparados con

diferentes sustancias quelatantes y un suelo sin quelatante. La extracción total de Pb por el girasol fue mayor en el tratamiento donde se aplicaron los AFM en un suelo contaminado con 1000 mg de Pb Kg⁻¹ de suelo.

LITERATURA CITADA

- Aleksandrova. I. V. 1994. Interactions of Structure Units and the Strength of their Fixation in Molecules of Humic-Likes Substances. *Eurasian Soil Science*, 26 (2): 35-43.
- Bernal, M. P. 1997. Apuntes. Departamento de Conservación del Suelos y Aguas y Manejo de Residuos Orgánicos de Edafología y Biología Aplicada del Segura. Consejo Superior de Investigación Científica. (CSIC). Murcia, España.
- Blaylock, M. J., D. E. Salt, S. Dushenkov O., C. Gussman, Y. Kapulnik, B. D. Ensley and I. Raskin. 1997. Enhanced Accumulation of Pb in Indian Mustard by Soil-Applied Chelating Agents. *Environ Sci. Tech.*
- Boye K. 2002 Phytoextraction of Cu, Pb and Zn a Greenhouse Study. Swedish University of Agricultural Sciences. Department of Soil Sciences. Suecia. Pag 7, 16.
- Cortinas, de N. C. 2002. Marco Conceptual de la Remediación de Sitios Contaminados. Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales. Proyecto Desarrollo Institucional para la Gestión de Sitios Contaminados PN:99.21.34.3. México.
- Cunningham, S. D. and Ow, D. W. 1996. Promises and Prospects of Phytoremediation. *Plant Physiol.* (1996) 11 O: 71 5-71 9. E. U.
- Diario Oficial Federación. 2005. PROY-NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, Diario Oficial Federación. Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Viernes 11 de noviembre de 2005. México D.F. Pag 19, 20, 25, 23.
- Evangelou, M. W. H. Hactice, D. Andreas, S. 2004. The Influence of Humic Acids on the Phytoextraction of Cadmium from Soil. *Chemosphere.* 57 207—213.
- FAO/UNESCO. 1994. World Reference Base for Soil Resources. Wageningen/Rome.
- Fründ, R., k. Guggenberg, K. Haider, H. Knicker, I. Kögel-Knaber, H.-D. Lüdeman, J. Luster, W. Zech and M. Spiteller. 1994. Recent advances in the Spectroscopic Characterization of Soil Humic Substances and their Ecological Relevance. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 157: 175-186.

- Harter, R. D. and R. Naidu. 1995. Rol of Metal-Organic Complexation in Metal Sorption by Soils, in *Advances in Agronomy*. (Ed.) D. L. Sparks. vol. 55: 219-263.
- Heidmann, I. 2004. Influence of Fulvic Acid on Ion Binding and Colloidal Stability of Kaolinite Particles. Doctor of Natural Sciences. Swiss Federal Institute of Technology Zürich. Diss. ETH No. 15531. Germany.
- Kilmer, V. J. Robinson, and L. T. Alexander. 1949. Methods of Making Mechanical Analysis of Soils. *Soil Sciences*. 68: 15-24.
- Kuiters, A. T. and W. Mulder. 1993. Water-Soluble Organic Matter in Forest Soils. II. Interference with Plant Cation Uptake. *Plant and Soil*, 152: 225-235.
- National Risk Management. Research Laboratory Office of Research and Development U.S. 2000. Introduction to Phytoremediation. National Risk Management Research Laboratory Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency Cincinnati, Ohio 45268. EPA/600/R-99/107. February 2000. E. U.
- López, C. R. 2002. Comportamiento de Substancias Húmicas de Diverso Origen en al Física de un Suelo Limo-Arcilloso y en la Fisiología del Tomate. Tesis Doctoral en Sistemas de Producción. Universidad Autónoma Agraria “Antonio Narro” Buenavista, Saltillo, Coahuila, México.
- Marschner, H. 1995. Mineral Nutrition of Higher Plants, Second edition. Academic Press Limited. London, U.K.
- Meléndez, G. 2003. Taller de Abonos Orgánicos. Residuos orgánicos y la Materia Orgánica del Suelo. Centro Agronómico Tropical de Investigación y Enseñanza (CATIE).
- Molina, E. 2003. Taller de Abonos Orgánicos. Quelatos como Fertilizantes. Centro Agronómico Tropical de Investigación y Enseñanza (CATIE).
- Neal, R. H., and G. Sposito. (1986). Effects of Soluble Organic Matter and Sewage Sludge Amendments on Cadmium Sorption by Soils at low Cadmium Concentrations. *Soil Science*. 142, 164-172.
- Orlov, D. S. 1995. Humic Substances of the Soil and General Theory of Humification. A. A. Balkema, Publishers, Old Post, Road, Brookfield, VT. USA.
- Pettit. 2004. Organic matter, Humate, Humic acid, Fulvic acid and Humin: Their Importance in Soil Fertility and Plant Health. Huma Tech. Inc. Makers of Promax. <http://www.humate.info/>
- Prasad, B., and I. Sarangthem. (1993). Adorption of Zinc as Affected by its Sources in Calcareous soils. *J. Ind. Soc. Soil Sci.* 41, 261-265.

- Raskin, I., R. D. Smith and D.E. Salt. 1997. Phytoremediation of Metals: Using Plants to Remove Pollutants from the Environment. *Biotechnology*. 8:221-226.
- Schnitzer, M. 2000. Life Time Perspective on the Chemistry of Soil Organic Matter. D. L. Sparks (Ed.). *Advances in Agronomy*, Academic Press. 98: 3-58.
- Schnitzer, M. and U. C. Gupta. 1965. Determination of Acidity in Soil Organic Matter. *Soil Science Society American Proceeding*. 29: 274-277.
- Valdés, P. F. y V. M. Cabrera M. (1999). La Contaminación por Metales Pesados en Torreón, Coahuila, México. En *Defensa del Ambiente*, A. C. Texas Center for Policy Studies- CILADHAC. Primera Edición.
- Volke, S. T., V. T. J. A., y de la R, P. D. A., 2005. Suelos Contaminados por Metales y Metaloides: Muestreo y Alternativas para su Remediación. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Instituto Nacional de Ecología. Mayo del 2005. México D.F. Pag 118.
- Volke, S. T. y V. J. A. 2002. Tecnologías de Remediación para Suelos Contaminados. Instituto Nacional de Ecología (INE-SEMARNAT) México 64 pp.
- Walkley, A. and I. A. Black. 1934. An Examination of the Degtjareff Method for Determining Soil Organic Matter, and a Proposed Modification of the Chromic Acid Titration Method. *Soil Science*. 37: 29-38.