

ARSÉNICO EN EL SISTEMA SUELO-PLANTA

Significado ambiental

A. A. Carbonell Barrachina

F. M. Burló Carbonell

J. J. Mataix Beneyto

UNIVERSIDAD DE ALICANTE

© Ángel Antonio Carbonell Barrachina 1995
Universidad de Alicante
Secretariado de Publicaciones 1995

**Portada: Gabinete de Diseño
Universidad de Alicante**

**Fotocomposición y maqueta:
Imprenta de la Universidad de Alicante**

**Imprime:
Gráficas Vidal Leuka, S. L.**

**I.S.B.N.: 84-7908-192-9
Depósito Legal: A-244-1995**

Impreso en España

Reservados todos los derechos. No se permite reproducir, almacenar en sistemas de recuperación de la información ni transmitir alguna parte de esta publicación, cualquiera que sea el medio empleado –electrónico, mecánico, fotocopia, grabación, etc.–, sin el permiso previo de los titulares de los derechos de la propiedad intelectual.

**Estos créditos pertenecen a la edición impresa
de la obra**

Edición electrónica:



A. A. Carbonell Barrachina
F. M. Burló Carbonell
J. J. Mataix Beneyto

**Arsénico en el sistema
suelo-planta**
Significado ambiental

Índice

Portada

Créditos

| | |
|--|----|
| 1. Preliminares | 6 |
| 1.1. Distribución medio ambiental | 6 |
| 1.2. Compuestos de arsénico | 9 |
| 2. Fuentes de contaminación medio ambiental | 13 |
| 2.1. Extracción y fundición de minerales. | 13 |
| 2.2. Quemado de carbón | 15 |
| 2.3. Pesticidas, herbicidas, insecticidas y plaguicidas . | 15 |
| 2.4. Otras fuentes | 17 |
| 3. El arsénico en los suelos | 19 |
| 3.1. Transformaciones microbiológicas | 21 |
| 3.2. Química del suelo | 23 |
| 3.3. Fenómenos de adsorción en el suelo | 28 |
| 4. El arsénico en las plantas | 53 |
| 4.1. Fitotoxicidad | 54 |
| 4.2. Toma de arsénico | 59 |
| 4.3. Translocación | 66 |

Índice

| | |
|---|------------|
| 4.4. Niveles de arsénico en distintos cultivos | 68 |
| 4.5. Metabolismo del arsénico | 72 |
| 4.6. Esenciabilidad del arsénico | 73 |
| 5. El arsénico en el medio ambiente | 75 |
| 5.1. Metabolismo y efectos del arsénico sobre el organismo humano | 82 |
| 5.2. Legislación | 90 |
| 5.3. Contenidos de arsénico en alimentos españoles. . | 93 |
| 5.4. Ciclo del arsénico. | 95 |
| 6. Determinación de arsénico | 103 |
| 6.1. Introducción | 103 |
| 6.2. Espectrofotometría de absorción atómica con generación de hidruros | 107 |
| 6.3. Espectrofotometría de absorción atómica con cámara de grafito | 112 |
| 6.4. Espectrometría de emisión atómica con plasma generado por inducción | 115 |
| 7. Bibliografía | 117 |

1. Preliminares

1.1. Distribución medio ambiental

El arsénico está ampliamente distribuido en gran número de minerales. Las mayores concentraciones, en general, se dan en forma de arseniuros de cobre, plomo, plata y oro o como impurezas en sulfuros (World Health Organization, 1981). Los principales minerales que contienen arsénico son arsenopirita (FeAsS), rejalgar (As_4S_4) y oropimente (As_2S_3).

El contenido de arsénico de la corteza terrestre está entre 1.5 y 2 mg/kg, siendo el elemento número veinte en la lista de los elementos más abundantes (N.A.S., 1977).

Aunque el As es estable en condiciones reductoras (forma trivalente), no es frecuente encontrarlo en su estado fundamental. La forma oxidada, arseniato, aunque es la más abundante en la naturaleza (se encuentra normalmente en

1. Preliminares

depósitos sedimentarios), está fuertemente enlazada a los minerales del suelo, particularmente a los óxidos e hidróxidos metálicos coloidales, mediante enlaces iónicos (Wauchope, 1983). La forma arseniato, está escasamente disponible para la planta, no alcanzando concentraciones superiores a 1 mg/kg de arsénico.

Los suelos sin contaminar contienen entre 0.2 y 40 mg As/kg (este dato para Wauchope en 1983 se reduce al rango entre 1 y 20 mg As/kg), mientras suelos que han sido tratados con As pueden contener más de 550 mg As/kg (Walsh y Keeney, 1975).

Aquellos suelos que están sobre depósitos de minerales sulfurados pueden contener varios cientos de mg/kg de dicho elemento. Los valores, usualmente, varían dentro del intervalo de 300 a 5000 ppm (Wild, 1974); siendo el máximo estudiado de 8000 mg As/kg (Levander, 1977).

Otras zonas donde se dan con frecuencia altas concentraciones de As son las áreas de actividad geotérmica notable (Lancaster et al., 1971; Reay, 1972; Fowler, 1977), así como los suelos procedentes de roca madre de origen volcánico (Ferguson y Gavis, 1972). De tal forma, que al estudiar las concentraciones de contaminante en fangos geotérmicos, gases de fumarolas, aguas y suelos de los alrededores de

estas fuentes, se observa como éstas son tan elevadas que la salud de los animales de pastoreo de la zona está seriamente afectada (Lepp, 1981).

Se han encontrado contenidos superiores a la media en areniscas y esquistos asociados con la mineralización de uranio y selenio (Olson et al., 1940). El contenido de arsénico en suelos seleníferos varía desde 7 a 18 ppm y no existe una correlación positiva entre los contenidos de arsénico y selenio en los suelos y las concentraciones de estos elementos en las plantas asociadas (contenidos de As entre 1 y 4 ppm).

También se encuentra frecuentemente asociado al oro y acompañado por antimonio (Wild, 1974).

Estos niveles tan elevados de As han posibilitado la aparición de plantas tolerantes a arsénico, cuyo aspecto es similar al producido por niveles altos de Ni y Cu (Lepp, 1981).

El contenido de arsénico en plantas y cultivos, generalmente, aumenta con el contenido del suelo, pero puede ser pequeña en comparación con las grandes cantidades existentes en algunos suelos contaminados (Lepp, 1981).

Suelos que nunca han sido tratados con pesticidas arsenicales provocan concentraciones de contaminante que varían entre 0.01 y 5 mg/kg en peso seco (N.A.S., 1977), mientras

1. Preliminares

que plantas creciendo en suelos contaminados contienen niveles mucho mayores, especialmente en las raíces (Walsh y Keeney, 1975; Grant y Dobbs, 1977; Wauchope y McWharther, 1977; Burló et al., 1992).

En suelos tratados con lodos, el arsénico está altamente disponible para las plantas (Lepp, 1981); sin embargo, Furr et al. (1976), mostraron que el As de los suelos no está prácticamente disponible para la toma o absorción por parte de las plantas. Siendo la adsorción del ión arseniato por los óxidos de hierro y aluminio del suelo, la principal causa que restringe la disponibilidad del contaminante para la planta (Walsh et al., 1977).

1.2. Compuestos de arsénico

Debido a la complejidad que en ocasiones presenta la nomenclatura de los compuestos químicos, y para evitar confusiones, en este apartado vamos a enumerar los principales compuestos derivados del arsénico, tanto orgánicos como inorgánico, indicando su formulación correcta y algunas de las principales propiedades físico-químicas (Tabla 1).

1.2.1. *Compuestos inorgánicos*

El arsénico pertenece al grupo V a, y las principales valencias que el elemento presenta en la naturaleza son -3, +3 y +5. El

Arsénico en el sistema suelo-planta

Significado ambiental

principal compuesto comercial es el óxido de As (III), As_2O_3 , que a temperaturas superiores a $1073\text{ }^\circ\text{C}$ pasa a ser un dímero gaseoso de fórmula molecular As_4O_6 . Este compuesto se obtiene como un subproducto en la extracción del cobre, zinc y plomo. El arsénico normalmente está presente como arseniuros metálicos o como sulfuros de arsénico, que durante los diversos tratamientos a los que se somete al cobre para su extracción y transformación se volatilizan y por condensación de estos gases se obtiene el óxido. Este compuesto presenta un punto de ebullición relativamente bajo, $465\text{ }^\circ\text{C}$, aunque puede sublimar a temperaturas inferiores a ésta.

Su solubilidad en agua es baja, un 2 % a $25\text{ }^\circ\text{C}$, sin embargo, ésta se eleva cuando se emplea como disolvente una disolución acuosa del ácido clorhídrico o una disolución de carácter básico, por ello sus soluciones comerciales son ligeramente ácidas y contienen ácido arsenioso (H_3AsO_3).

El ácido arsénico (forma pentavalente) y el arsenioso (forma trivalente) son especies termodinámicamente estables bajo condiciones oxidantes y reductoras, respectivamente. Sin embargo, el predominio de una de las formas no implica por supuesto la no existencia de la otra.

El arseniato de plomo, el arseniato cúprico, el acetoarseniato de cobre (II) o verde de París, y el arseniato de calcio, com-

1. Preliminares

Tabla 1.- Nomenclatura de diversos compuestos, orgánicos e inorgánicos, del arsénico (WHO, 1981).

| Nombre (Sinónimo) | Fórmula |
|---|---|
| <i>Arsénico Inorgánico, As (III)</i> | |
| óxido de arsénico (III), trióxido de arsénico | As_2O_3 ó As_4O_6 |
| ácido ortoarsenioso, ácido arsenioso | H_3AsO_3 |
| ácido metaarsenioso | $HAsO_2$ |
| (orto)arsenitos, sales del ác. ortoarsenioso | $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$, AsO_3^{3-} , |
| cloruro de arsénico (III), tricloruro de arsénico | $AsCl_3$ |
| sulfuro de arsénico (III), trisulfuro de arsénico | As_2S_2 |
| <i>Arsénico inorgánico, As (V)</i> | |
| óxido de arsénico (V), pentóxido de arsénico | As_2O_5 |
| ácido ortoarsénico, ácido arsénico | H_3AsO_4 |
| ácido metaarsénico | $HAsO_3$ |
| (Orto)arseniatos, sales del ác. arsénico | $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$, AsO_3^{3-} |
| <i>Arsénico orgánico</i> | |
| ácido metilarsínico, ácido metanoarsónico | $CH_3AsO(OH)_2$ |
| ácido dimetilarsónico, ácido cacodílico | $(CH_3)_2AsO(OH)$ |
| óxido de trimetilarsina | $(CH_3)_3AsO$ |
| metilarsina | CH_3AsH_2 |
| dimetilarsina | $(CH_3)_2AsH$ |
| trimetilarsina | $(CH_3)_3As$ |
| ácido arsanílico, | |
| ác. p-aminobenceno-arsónico | $H_2N-C_6H_4-AsO(OH)_2$ |
| ácido 4-nitrofenilarsónico, | |
| ác. p-nitrofenilarsónico | $O_2N-C_6H_4-AsO(OH)_2$ |
| arsenobetaina | $(CH_3)_3As^+CH_2COOH$ |
| arsenocolina | $(CH_3)_3As^+CH_2CH_2OH$ |
| dialquilocloroarsina | R_2AsCl |
| alquildicloroarsina | $RAsCl_2$ |

puestos que se utilizan como insecticidas, presentan una baja solubilidad en agua.

Los haluros de arsénico y la arsina no son compuestos que se encuentren libres en el medio ambiente, aunque son especies de suma importancia en el análisis químico.

1.2.2. Compuestos orgánicos

El arsénico está presente en numerosos compuestos de carácter orgánico, debido a la elevada estabilidad del enlace carbono-arsénico bajo las condiciones medioambientales normales (pH y potencial redox).

Como consecuencia de la actividad biológica, se producen diversos compuestos de arsénico metilados como son la di y trimetilarsina. Estas especies tras una oxidación se transforman en los ácidos metilarsónico y dimetilarsónico, compuestos que forman sales solubles con los metales alcalinos. Mediante una reducción estos ácidos pueden volver a su forma primitiva de arseninas.

Cabe mencionar que en los últimos años se han encontrado en organismos marinos compuestos tales como la arsenobetaina y la arsenocolina (WHO, 1981).

2. Fuentes de contaminación medio ambiental

2. Fuentes de contaminación medio ambiental

Existen tres fuentes principales de contaminación de arsénico en el medio ambiente; fundición de metales, quemado de carbón y el uso de pesticidas que en su composición contengan arsénico (Lepp, 1981).

2.1. Extracción y fundición de minerales

La existencia de arsénico en minerales de zinc-plomo, de cobre y su presencia en muchas piritas son causa de contaminación por arsénico en el entorno de los sitios de fundición y tratamiento de los minerales, debido a la volatilización de algunos compuestos durante el proceso de fundición (Crecelius et al., 1974; Ragaini et al., 1977). La mayoría de estas emisiones gaseosas se dan en forma de trióxido, el cual forma ácido arsenioso al disolverse en agua. Los minerales auríferos también contienen altas concentraciones de arsénico, principalmente como arsenopirita, desembocando en

problemas de polución cerca de las minas de oro (O'Toole et al., 1971; Rosehart y Lee, 1973; Jervis y Tiefenbach, 1979).

El polvo y los gases emanados desde las operaciones de fundición han contaminado suelos y plantas, variando los grados según la distancia desde la zona de muestreo al lugar de polución, existencia de invernaderos, altura, etc. De este modo, suelos superficiales cercanos a fundiciones de cobre o plomo presentan concentraciones que oscilan entre las 260-380 ppm de arsénico; niveles de contaminación que provocan o conllevan contenidos de aproximadamente 60-80 ppm de arsénico en planta (O'Toole et al., 1971).

En la actualidad y a lo largo de todo el mundo, se encuentran depósitos de desechos mineros y escorias de fundiciones que contienen grandes cantidades de arsénico y metales pesados asociados. De tal forma, que *Deschampsia cespitosa* cultivada en este tipo de substrato, puede almacenar hasta 5000 ppm; hojas de *Mature Agrostis tenuis* acumularon más del 1 % del contaminante presente en el suelo. Pero los valores principales en hierbas y diversos cultivos, se encuentran alrededor de 1000 y 3000 ppm (peso seco) (Porter y Peterson, 1975). Por tanto, estos substratos soportan un empobrecimiento y una reducción en la flora, que además ha

2. Fuentes de contaminación medio ambiental

debido desarrollar una tolerancia al arsénico en los últimos tiempos.

2.2. Quemado de carbón

El arsénico aparece ampliamente en el carbón como arsenopirita (Swaine, 1977) y se da como trióxido en las emisiones desde las plantas carboníferas (Bencko y Symon, 1977). La concentración de arsénico en el carbón de Estados Unidos, Australia y Gran Bretaña varía entre 0.5 y 93 mg As/kg (Swaine, 1977; Lim, 1979) siendo el americano el de mayores valores. El carbón marrón de Checoslovaquia puede contener más de 1.500 mg As/kg (Bencko y Symon, 1977).

Las partículas de polvo aerotransportadas pueden contener más de 1700 ppm de arsénico; habiéndose hallado elevados niveles de este elemento contaminante en suelos recogidos alrededor de una estación generadora (Temple et al., 1977).

2.3. Pesticidas, herbicidas, insecticidas y plaguicidas

Desde el siglo diecinueve hasta la mitad del siglo veinte los arsenicales inorgánicos fueron usados como pesticidas generales en huertos y cultivos de patatas. El arseniato de plomo fue usado para el control de insectos en huertos y como pesticida en la lucha contra el agusanado de manzanas y peras

Arsénico en el sistema suelo-planta

Significado ambiental

(*Laspeyresia pomonella*) y en la actualidad sigue empleándose por coadyuvar a la acción de los modernos fungicidas (endureciendo la piel, no perjudicando a los depredadores de la araña roja, pulgones y otras plagas).

El arseniato de calcio fue utilizado como insecticida en algodón y tabaco, siendo empleado también en espolvoreo contra el escarabajo de la patata (*Leptinotarsa decemlineata*), cucu de la alfalfa (*Colaspidea*), aunque su empleo ha decrecido considerablemente.

El verde de París (acetoarsenito de cobre), arseniato de magnesio, arseniato de cinc, arsenito de cinc y muchos otros han sido usados a través de los tiempos como insecticidas específicos.

El arsenito sódico ha sido ampliamente usado como herbicida y esterilizante no selectivo del suelo, además se utiliza en el viñedo para la lucha contra yesca o apoplejía parasitaria (*Stereum hirsutum*), excoriosis (*Phomopsis viticola*), piral (*Sparganothis pilleriana*). Enfermedades estas de suma importancia en los viñedos españoles, y particularmente en los de la Comunidad Valenciana. Su uso está autorizado por el Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación español (1988), en forma de aplicación invernal muy cuidadosa.

2. Fuentes de contaminación medio ambiental

El ácido arsénico ha sido usado extensivamente como desecante de algodón (Levander, 1977).

Más recientemente los arsenicales orgánicos, metanoarsoniato monosódico (MSMA), metanoarsoniato disódico (DSMA), y ácido cacodílico (CA) óxido de hidroxidimetilarsina) se han introducido como herbicidas, silvicidas y desecantes.

Se han encontrado residuos de arsénico en suelos que han recibido arsenicales orgánicos e inorgánicos, pero son especialmente altos en suelos de viejos huertos que han recibido arseniato de plomo durante muchos años. En general, estos suelos contienen más de 2500 mg As/kg (Woolson et al., 1971a) y son fitotóxicos para varios cultivos; dependiendo este grado de toxicidad del pH, de las concentraciones de fosfato, hierro y aluminio y de la cantidad de materia orgánica. La fitotoxicidad es también dependiente de la sensibilidad del cultivo, así pues, el arsénico total del suelo no refleja adecuadamente la forma en que es disponible el elemento para la planta o su grado de toxicidad.

2.4. Otras fuentes

El arsénico no ha sido un elemento de mucho interés en los estudios realizados sobre lodos de depuradoras y aguas residuales y ha sido generalmente olvidado por los servicios

analíticos. Sin embargo, Haan (1978) dio valores entre 5.8 y 45.9 ppm en lodos de Holanda; Furr et al. (1976) dieron valores de 3 a 30 ppm en lodos de U.S.A. y Temple et al. (1977) encontraron valores de 4.2 a 19.8 ppm en lodos de Canadá.

3. El arsénico en los suelos

3. El arsénico en los suelos

Las características físicas y químicas del suelo son importantes para el control de su capacidad adsorbtiva y así pues afectarán la disponibilidad de arsénico a las plantas. Una amplia variedad de compuestos de arsénico se pueden absorber por las plantas, pero tienen diferentes efectos tóxicos. Las transformaciones que se producen en el suelo y la disponibilidad de estos compuestos son dos factores importantes a considerar cuando se estudia la contaminación del sistema suelo-planta.

Bohn (1976) calculó bajo qué condiciones de E_h y pH probablemente se encontraría, en la disolución de los suelos, el arsénico en forma inorgánica, como arseniato o arsenito. Bajo condiciones reductoras, están presentes iones complejos de sulfuros y arsénico, y el arsenito sería probablemente la forma predominante. El arsénico elemental y la arsina también pueden existir en medios fuertemente reductores. Sin embargo, el arseniato sería el estado de oxidación predominante o

más estable en medios oxigenados, con el H_2AsO_4^- predominando bajo condiciones ácidas y el $(\text{HAsO}_4)^{2-}$ predominando bajo condiciones alcalinas.

En la última década se han desarrollado técnicas experimentales encaminadas a la separación de las especies medioambientales inorgánicas de las orgánicas. Este avance ha permitido a diversos investigadores estudiar las diferentes especies de arsénico presentes en el suelo. Braman (1975) demuestra que el ácido cacodílico es un compuesto omnipresente en la totalidad de suelos y que llega a ser la especie predominante en algunos de ellos. Porter y Peterson (1977 a,b), sin embargo, encontraron que el arseniato era el compuesto predominante en los desechos de minas, aunque también detectaron ocasionalmente la presencia de compuestos dimetilados. Woolson (1973a) establece que independientemente de la forma en la cual el arsenical es aplicado, éste es eventualmente oxidado y metabolizado a arseniato. Dicho autor sugiere en su último trabajo que la trimetilarsina (TMA) puede también ser un compuesto importante desde el punto de vista cuantitativo (Woolson, 1977b).

El ácido metanoarsónico y los metanoarsoniatos difieren del arseniato por tener un grupo metilo, en sustitución de un grupo hidroxilo, enlazado al átomo de arsénico. Las propor-

3. El arsénico en los suelos

ciones relativas de las formas iónicas y moleculares de los compuestos orgánicos de arsénico se determinan, principalmente, mediante el pH de la disolución. En gran cantidad de suelos agrícolas (pH de 5 a 7) predomina el ión univalente de los metanoarsoniatos, pero tanto el ión cacodílico como el ácido pueden estar presentes.

3.1. Transformaciones microbiológicas

Estudiando la persistencia de los diferentes compuestos de arsénico, inorgánicos y orgánicos, se ha puesto de manifiesto la importancia de las transformaciones microbianas. En los suelos se producen tanto cambios oxidativos como reductivos en los metanoarsoniatos y en el ácido cacodílico. La oxidación del carbono metílico del ácido metanoarsónico disódico (DSMA) a dióxido de carbono se da bajo condiciones de suelos aeróbicos y está directamente afectada por la cantidad de materia orgánica disponible para la actividad microbiana. Se ha observado que el 20 % del ácido metanoarsónico monosódico (MSMA) añadido al cultivo bacteriano del suelo era degradado a dióxido de carbono y arseniato después de tres días (Lepp, 1981); no pudiendo detectarse cantidad alguna de arsenito. Se ha demostrado que el ácido cacodílico (CA) es desmetilado por la actividad microbiana. Sachs y Michaels (1971), sin embargo, no encontraron nin-

guna prueba de que los metanoarsoniatos añadidos al suelo fueran desmetilados.

En la bibliografía estudiada existe una gran cantidad de estudios sobre la pérdida de arsinas volátiles. Reed y Sturgis (1936) sugieren que el arseniato es reducido a arsenito y a partir de este compuesto es transformado en arsina, perdiéndose de esta forma a la atmósfera desde suelos de arroz inundados, aunque más tarde se encontró que este proceso únicamente representaba un pequeño porcentaje del arsénico total. En condiciones similares, es decir ambiente reductor, Deuel y Swoboda (1972) no encontraron pérdidas de arsina desde suelos tratados con arseniato. Recientemente, se han llevado a cabo diversos estudios sobre la evolución del arsénico gaseoso en suelos y sedimentos, usando arsénico marcado radioactivamente; observándose bajo condiciones anaeróbicas, volatilizaciones altas o elevadas de arsénico (60 %) desde suelos tratados con ácido cacodílico (CA), mientras que sólo se da un 35 % de pérdidas en condiciones aeróbicas. También se han encontrado pérdidas de arsénico en suelos tratados con DSMA, dependiendo éstas del contenido de humedad y de materia orgánica (Lepp, 1981). En trabajos posteriores, Woolson (1977b) encontró que se generaban arsinas alcalinas más rápidamente y en mayores

3. El arsénico en los suelos

cantidades desde suelos aeróbicos que desde anaeróbicos, indiferentemente del tratamiento arsenical aplicado.

Tanto la trimetilarsina (TMA) como la dimetilarsina (DMA) se han aislado e identificado en el aire circundante a los cultivos tratados con arsenito sódico o CA, mientras que solamente la TMA fue identificada sobre cultivos tratados con ácido metanoarsónico. Se encuentra que el aire que rodea a suelos tratados con arseniato sódico, ácido metanoarsónico disódico (MSMA) o con ácido cacodílico (CA) contiene trimetilarsina (TMA) y dimetilarsina (DMA), pero no metilarsina. No se han encontrado, sin embargo, indicios de DMA y TMA en la atmósfera de suelos tratados con arseniato, habiendo identificado las emisiones volátiles desde dichos suelos como arsina y metilarsina (Lepp, 1981).

3.2. Química del suelo

El arsénico puede añadirse a los suelos en forma de diferentes compuestos, tanto de carácter inorgánico: arsenito y arseniato, como orgánico. El arsenito será oxidado en la mayoría de los suelos agrícolas a arseniato. Como herbicidas se utilizan diversos derivados de los ácidos metanoarsónicos o del ácido cacodílico (CA). Estas formas orgánicas pueden oxidarse lentamente a arseniatos inorgánicos y dióxido de

carbono en presencia o ausencia de microorganismos, o también pueden volatilizarse y por tanto, perderse de los suelos. Es evidente que los sustituyentes metilados del ión metanoarsoniato no interfieren en su adsorción, por tanto, su proceso de retención será similar al presentado por el ión arseniato en el sistema suelo. Wauchope (1975) sugiere que todos los herbicidas arsenicales, incluso aquellos que poseen sustituyentes orgánicos actúan de forma muy similar a sus análogos inorgánicos. Es, sin embargo, recientemente cuando se ha demostrado la importancia de estas especies orgánicas. Aunque, la mayoría de los trabajos llevados a cabo sobre persistencia y adsorción de arsénico en suelos han sido hechos utilizando como adsorbato arseniato inorgánico.

La persistencia del arsénico está controlada por la capacidad de adsorción del suelo y por las pérdidas que se puedan producir tanto por lavado o lixiviación como por volatilización. Probablemente, un porcentaje elevado del arsénico añadido se perderá en forma de gas.

La capacidad de adsorción de un suelo está afectada por su textura, contenido en sesquióxidos y por la presencia de otros elementos que puedan interferir en el proceso de adsorción. Las fracciones arena y limo muestran una capacidad de

3. El arsénico en los suelos

adsorción bastante reducida debido a la baja área superficial y a la predominancia de cuarzo, mientras que la arcilla es el principal adsorbente. Esta afirmación se basa en el hecho de que el arseniato, al igual que el fosfato, es adsorbido por minerales que poseen grupos hidroxilos libres, es decir, superficiales y disponibles, como es la caolinita y los óxidos de hierro y aluminio: siendo la montmorillonita y la vermiculita los compuestos que presentan un mayor poder de adsorción.

La presencia de óxidos de hierro y aluminio en los suelos, se suele correlacionar positivamente con los minerales de arcilla presentes y así pues con la textura del suelo.

La importancia del hierro, del aluminio y de otros cationes en la adsorción del arsénico se puede determinar mediante el uso de extractantes parciales del suelo. Diversos investigadores utilizaron un procedimiento de extracción química similar al usado para caracterizar los componentes de fósforo en el suelo para dilucidar la manera en que el arsénico estaba adsorbido o asociado a los suelos. Gran parte del arsénico de los suelos está adsorbido sobre compuestos amorfos de hierro y aluminio (Fordham y Norris, 1983; Sakata, 1987; Elkhatib et al., 1981). Woolson et al. (1971 a,b) encontraron que los suelos con un nivel elevado de hierro reactivo tienen gran número de enlaces hierro-arsénico. Si el hierro reactivo

disminuye, entonces el enlace arsénico-aluminio o arsénico-calcio pasan a ser la forma predominante de arsénico.

Woolson y Kearney (1973) investigaron la distribución de CA en varias fracciones de suelo; encontraron, en contraste con la situación presentada por el arsénico inorgánico, que este compuesto arsenical se distribuía siguiendo la pauta:

soluble en agua > aluminio > hierro > calcio.

El pH del suelo influye en la actividad del aluminio en arcillas y en óxidos e hidróxidos, pero es la cantidad de dichos coloides más que el efecto del pH sobre ellos el factor que gobierna su capacidad adsorptiva.

La adsorción de arsénico es dependiente del tiempo. El tiempo de equilibrio se alcanza a tiempos inferiores si trabajamos con suelos de texturas gruesas o con niveles bajos de arsénico en disolución. Menor cantidad de arsénico está presente en la fracción disponible en suelos de textura fina y este hecho implica que los residuos del elemento contaminante son potencialmente menos fitotóxicos en este tipo de suelos.

La persistencia del ácido cacodílico por supuesto, también se ve afectada por el tipo de suelo; ya que transcurridas 32 semanas desde la aplicación del compuesto en dos contenedores cerrados de idénticas características se detecta más

3. El arsénico en los suelos

carbono 14 en un suelo margo-arenoso que en uno margo-arcilloso; debiéndose las pérdidas, principalmente, a diferentes transformaciones microbianas.

Wauchope (1975) en sus estudios de adsorción de arsenicales y fosfato concluye que la adsorción aumenta en el orden: fosfato < ácido cacodílico < arseniato \cong metilarsoniato. El fosfato es un compuesto relativamente inmóvil; los herbicidas de arsénico plantearán una leve amenaza para la contaminación de las aguas subterráneas debido a las mínimas cantidades de contaminante que se pueden perder por lavado o lixiviación, siendo más factibles pérdidas de ácido cacodílico que de arsénico inorgánico.

Dickens y Hiltbold (1967) encontraron una diferencia considerable en las velocidades de movimiento del arsénico y del DSMA a través de un suelo margo-arcilloso y de un suelo margo-arenoso. El 52 % del producto aplicado se recogía al final de la columna de margo-arenoso, mientras que no se detectaba producto en el eluido procedente de la columna del suelo margo-arcilloso (en ambos casos el eluyente era el agua). Sobre la mitad del DSMA añadido permanecía en los dos primeros centímetros de la columna de arcilla-limo. En un trabajo complementario sobre los efectos fitotóxicos del

DSMA se encontró que existía una marcada reducción en el contenido del compuesto con el tiempo (Lepp, 1981).

El lavado del arsénico es particularmente significativo en suelos de baja capacidad adsorptiva. En suelos arcillosos, el arsénico se mantendrá en complejos de hierro y aluminio, produciéndose la lixiviación de forma lenta y gradual. Tanto las concentraciones de arsénico, como las de arseniato y las de ácido metilarsónico monosódico (MSMA) se ha demostrado que disminuyen constantemente a velocidades directamente relacionadas a su concentración. En diversos estudios sobre la movilidad del metanoarsoniato, después de 4 y 6 años de aplicación, prácticamente la totalidad del arsénico aplicado fue recuperado en la capa de suelo cultivable.

3.3. Fenómenos de adsorción en el suelo

La adsorción es un fenómeno superficial que tiene lugar en la interfase y mediante el cual las moléculas de adsorbato se fijan sobre la superficie del adsorbente, en virtud de diversas fuerzas atractivas que entran en juego y que fundamentalmente se deben a la asimetría de fuerzas que existen en toda la interfase. Según la naturaleza de estas fuerzas podemos hablar de:

3. El arsénico en los suelos

1.- Fisiadsorción o mecanismo de adsorción no específico o físico: fuerzas moleculares de corto alcance.

2.- Quimiadsorción o mecanismo de adsorción específico o químico: fuerzas de enlace.

3.3.1. Adsorción por óxidos e hidróxidos

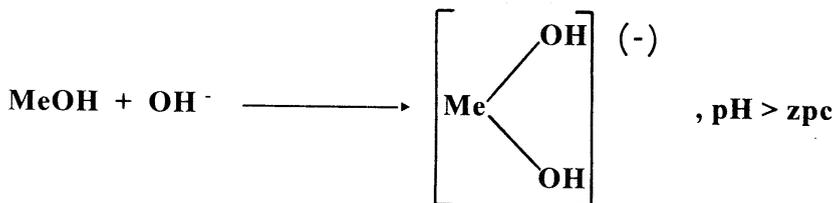
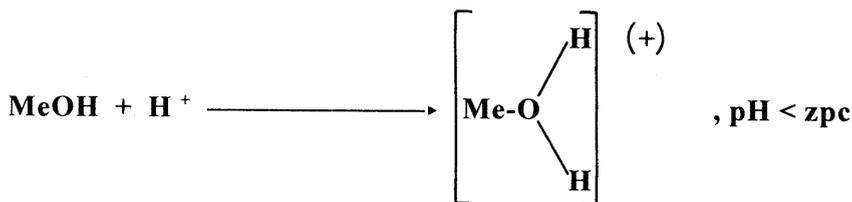
En los suelos existe una gran variedad de óxidos e hidróxidos, desde los compuestos bien cristalizados hasta los amorfos. La capacidad de adsorción de las formas cristalinas es prácticamente nula en el caso de bases débiles. Los óxidos e hidróxidos amorfos pueden presentar cargas positivas, como por ejemplo $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ y $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$. Esto supone la adsorción de aniones.

La capacidad de intercambio aniónico de las arcillas se debe entre otros factores a la presencia de estos hidróxidos en la superficie.

Mediante el mecanismo no específico la superficie de estos compuestos se carga debido a la adsorción o cesión de H^+ y OH^- , que son los iones determinantes del potencial. Por lo tanto, la carga es función del pH y del punto isoeléctrico (p_i) de cada óxido e hidróxido (p_i , punto isoeléctrico y zpc es el punto de carga cero, en el que el valor del pH es tal que

se adsorben igual número de protones que de hidroxilos), (Sakata, 1987).

Se propone el siguiente modelo de disociación anfótera:



Consecuentemente, los óxidos e hidróxidos adsorben en su superficie cationes o aniones (según el pH del medio) para compensar su exceso de carga.

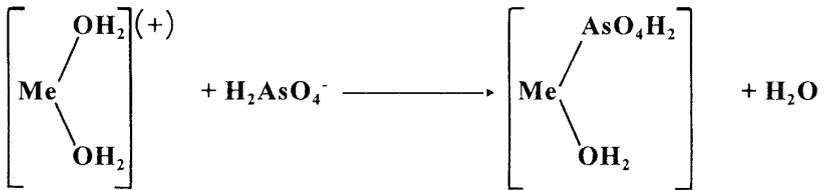
En el caso del mecanismo específico los iones se unen por enlaces covalentes tanto superficialmente como dentro de la estructura de coordinación del metal, dando un compuesto de adsorción más estable.

3. El arsénico en los suelos

La adsorción del ión arseniato de la disolución del suelo se considera que, tanto en un mecanismo como en otro, es función de las características del óxido y del pH del medio.

Se pueden proponer las siguientes posibilidades para el mecanismo específico (para el no específico es una simple retención superficial: $\text{Me-OH} + \text{An}^- \rightarrow \text{Me-An} + \text{OH}^-$),

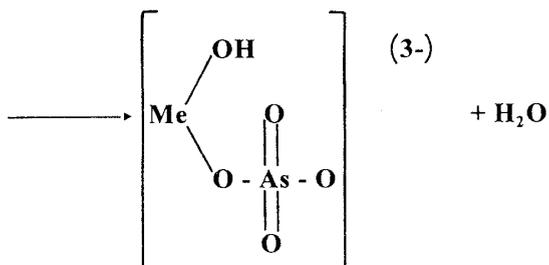
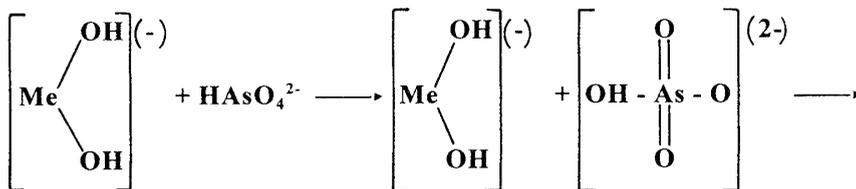
a $\text{pH} < \text{zpc}$ y si la acidez es suficiente:



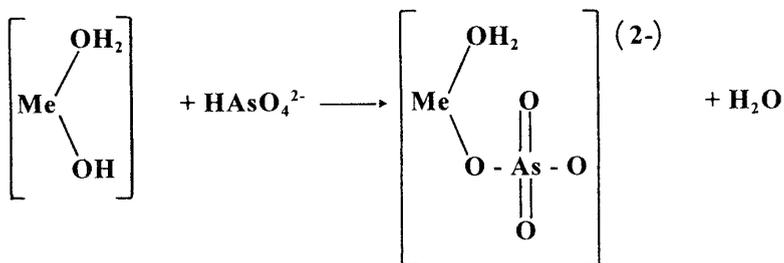
a $\text{pH} > \text{zpc}$ y si la basicidad es suficiente en la disolución y predomina el HAsO_4^{2-} sobre el H_2AsO_4^- ,

Arsénico en el sistema suelo-plantas

Significado ambiental



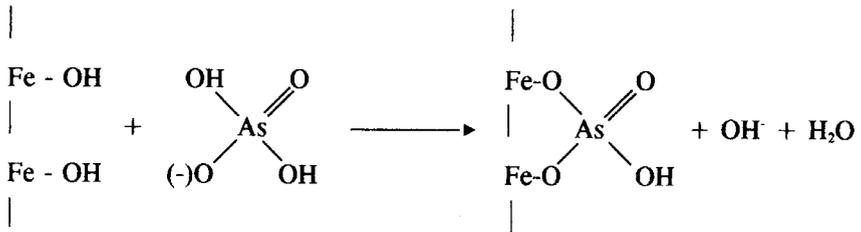
a pH = zpc



El arseniato adsorbido por el mecanismo no específico, puede reaccionar a su vez con otros grupos OH⁻ o H₂O⁻ coordi-

3. El arsénico en los suelos

nados al mismo metal y a otro próximo. En este último caso (que es más frecuente que el mononuclear) la molécula de arseniato adsorbida se denomina complejo superficial binuclear: esta reacción la podemos esquematizar en el caso de un hidróxido de Fe de la siguiente forma:



Podemos observar como un aumento del pH desplaza el equilibrio hacia la desorción del arseniato.

El mecanismo específico de adsorción, como ya hemos visto, supone una protonación del hidroxilo y por tanto, se da en condiciones de pH bajo; este proceso es extremadamente dependiente del pH, por lo que es el mecanismo más frecuente en suelos ácidos ricos en óxidos e hidróxidos de Fe y Al.

Elkhatib et al. (1984) indican que la adsorción de As (III), arsenito, está controlada fundamentalmente por la cantidad de óxidos de hierro existente y por el E_h del suelo. Por tanto, esta afirmación nos indicaría que los mecanismos descritos

en este apartado podrían perfectamente ser los responsables en un elevado porcentaje del proceso de retención o adsorción del arsenito en los suelos estudiados. Estos hechos son confirmados por distintos trabajos: Wauchope (1975) quien indica la elevada afinidad de diversos herbicidas arsenicales, del fosfato y del arseniato por los óxidos de hierro (baja afinidad por los óxidos de aluminio); el realizado por Sakata (1987) con 15 suelos de Japón; el que llevó a cabo Dudas (1986) con suelos ácidos de Alberta (Canadá),... etc.

3.3.2. Adsorción por arcillas

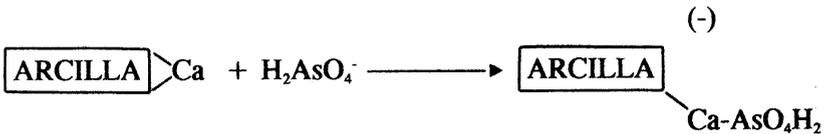
Se han propuesto los siguientes mecanismos:

1.- Reemplazamiento de grupos OH⁻ por los aniones arseniato en la superficie de la arcilla, aumentando la fijación cuanto mayor sea la acidez y la capacidad de saturación de la misma,

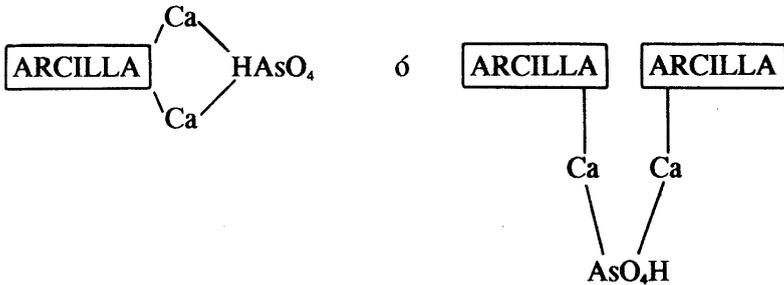


3. El arsénico en los suelos

2.- Fijación a la arcilla por medio de cationes adsorbidos a ella, los cuales actúan como puente con los arseniatos. Los cationes más frecuentes son Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} y Fe^{3+}



También puede ser:



Cuando una arcilla contiene calcio adsorbido el porcentaje de arseniato que, en teoría, se fija es superior sin llegar a alcanzar la precipitación del arseniato de calcio. Si la arcilla contiene Ca^{2+} y Fe^{3+} adsorbido, la fijación del anión arseniato se verificaría primero, probablemente, por intercambio del calcio.

3.- También puede ocurrir un bloqueo eventual de los iones arseniato adsorbidos sobre las superficies internas, atrapados entre sus unidades estructurales cuando la distancia entre éstas se reduce a valores inferiores a 10 Å. La hidratación de estas arcillas podría liberar iones arseniato. Las arcillas del tipo de la caolinita, en la que la distancia entre unidades estructurales es pequeña (de 3 a 7 Å) no presenta esa posibilidad, pero sí las del grupo de la montmorillonita, ya que sus unidades pueden comprimirse o expandirse según las condiciones de desecación y humectación del medio.

Wauchope y McDowell (1984) indican que existen sedimentos con elevados contenidos de arcilla, los cuales debido a su ilimitada capacidad para adsorber fosfatos y arseniatos podrían funcionar o actuar a modo de “sumideros” de arseniato, es decir, serían como enormes almacenes de arsénico en los cuales el contaminante quedaría confinado de forma prácticamente irreversible.

3.3.3. Adsorción sobre carbonatos

La etapa inicial de este proceso de precipitación se considera que es un fenómeno de adsorción que depende de la extensión de la superficie expuesta por el CaCO_3 y por la concentración de arseniato en la disolución.

3. El arsénico en los suelos

El carbonato cálcico se encuentra en los suelos a pH neutro o superior, y por tanto, es en este rango de pH en el que se produce la reacción con los arseniatos.

Se ha visto que los lugares reactivos para la adsorción en la calcita son los Ca^{2+} superficiales. Si suponemos que a un suelo rico en CaCO_3 le adicionamos una forma soluble de As puede ocurrir:



El compuesto formado es insoluble pero puede convertirse en compuestos más o menos insolubles. Si las condiciones del suelo lo permiten pueden transformarse en formas más insolubles. Esta retrogradación puede ocurrir incluso en suelos ácidos encalados.

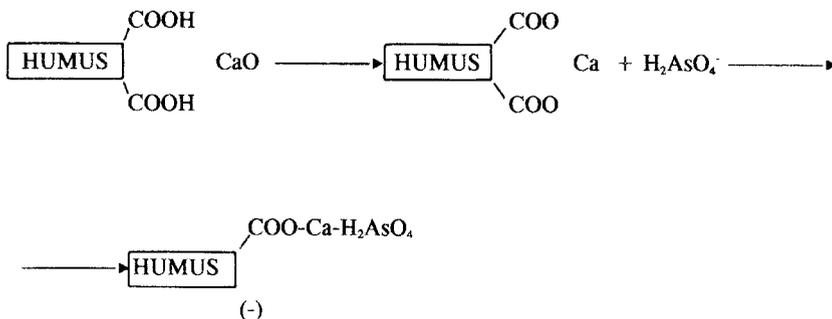
3.3.4.- Adsorción sobre materia orgánica.

La materia orgánica del suelo presenta más cargas negativas que positivas. Las funciones ácido permiten que las moléculas orgánicas puedan ser adsorbidas por interacciones iónicas o por iones ión-dipolo.

En suelos neutros o poco alcalinos, cuando el humus se encuentra como humato de calcio tiene lugar:

Arsénico en el sistema suelo-planta

Significado ambiental



El carácter ácido del humus origina combinaciones cálcicas, las cuales ejercen una influencia en la fijación del arseniato que en este estado puede considerarse como fácilmente disponible.

Por otro lado, cuando el humus se fija en la arcilla puede desplazar a los compuestos que están adsorbidos sobre ella provocando una solubilización del As.

Es evidente que la relación entre la cantidad de arseniato en los sitios de intercambio y en la disolución del suelo expresa la capacidad de ese suelo para proveer As a las plantas; por ello, en suelos con baja capacidad de adsorción, la concentración en la disolución del suelo decrecerá rápidamente, aunque hubiera sido alta originalmente; cuando las plantas crecen en este suelo, mientras que no ocurrirá cambio sustancial cuando exista un “pool lábil” de tamaño considerable (Merry, 1987).

3. El arsénico en los suelos

Aunque estos mecanismos anteriores son potencialmente factibles, Wauchope (1975) en un trabajo sobre adsorción de herbicidas arsenicales, fosfato y arseniato, indica que existe una relativa independencia entre las cantidades adsorbidas de estas especies y el contenido de materia orgánica de los suelos de trabajo.

3.3.5. Clasificación de Giles

Una isoterma de adsorción es una curva que relaciona la cantidad de una sustancia adsorbida en una interfase con su concentración en equilibrio en el medio que está en contacto con la interfase, a una temperatura constante. (Juárez, 1985).

Para los arseniatos del suelo la saturación es mucho más complicada ya que es imposible definir rigurosamente la cantidad de arseniato en la fase sólida en equilibrio con la disolución circundante a causa de que los equilibrios de arseniatos en el suelo son de naturaleza muy compleja y en sus determinaciones prácticas se ven afectadas por las variables experimentales, tales como:

- a) Relación suelo : disolución.
- b) Tiempo.
- c) Velocidad de reacción,...etc.

Posiblemente, la aproximación más favorable en el aspecto teórico de todos los sistemas de adsorción es el estudio de la isoterma en que la cantidad adsorbida se representa frente a la concentración en la fase externa y bajo condiciones de equilibrio.

Una necesidad preliminar es la clasificación de las isotermas en función de su mecanismo de adsorción.

Giles (1960) dio una clasificación de las isotermas que se refleja en la Figura 1.

La clasificación de Giles divide a las isotermas según su tramo inicial en cuatro grandes grupos, denominados: S, L, H y C, que a su vez están divididos en varios subgrupos según las variaciones que se presentan en el resto de la curva.

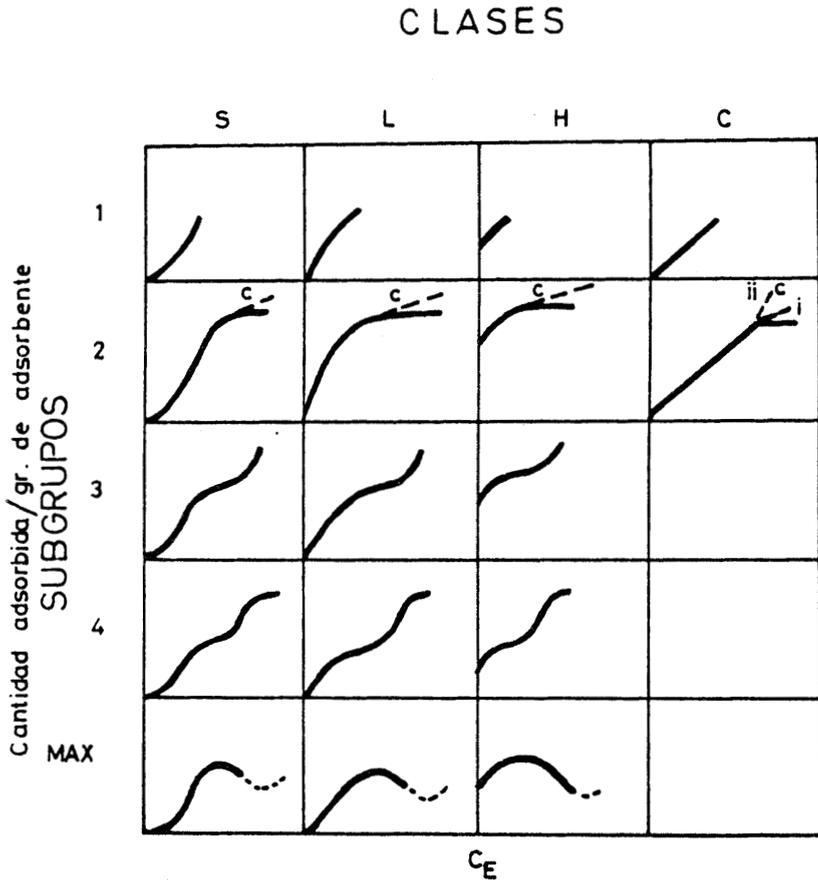
Curvas S: Aumenta la afinidad por el adsorbato después de haberse adsorbido algunas moléculas de éste debido a fuerzas de enlace intermolecular.

Las curvas S aparecen cuando las moléculas de soluto cumplen las tres condiciones siguientes:

- 1) Monofuncionalidad: Giles denomina moléculas monofuncionales, a aquellas que poseen un claro residuo hidrófobo y una marcada localización de las fuerzas de atracción por

3. El arsénico en los suelos

Figura 1.- Clasificación de isotermas según Giles (1960)



el substrato sobre una corta sección de su periferia, siendo adsorbidas como una sola unidad y no en forma de micelas.

2) Atracción intermolecular moderada.

3) Fuerte competición por los lugares de adsorción entre las moléculas de adsorbato y las del disolvente.

Curvas L: Los lugares de adsorción se ocupan muy rápidamente, impidiendo que la adsorción continúe, esto implica que las moléculas se adsorban en forma plana. Los sistemas donde se dan estas curvas cumplen las características:

1) Las moléculas adsorbidas son muy semejantes y se adsorben en forma plana.

2) Sufren poca competencia del disolvente si se adsorben por un extremo.

3) Substrato y soluto altamente polares o con gran atracción intermolecular.

Curvas H: Son un caso especial de curvas L, en el cual el soluto tiene tan alta afinidad que en disoluciones diluidas es completamente adsorbido. Esto da lugar a que la parte inicial de la isoterma sea vertical.

Curvas C: Se caracterizan por un paso constante de moléculas de soluto de la disolución al adsorbente.

Las condiciones que favorecen la aparición de las curvas C son:

3. El arsénico en los suelos

- 1) Un sustrato poroso con moléculas flexibles y regiones con distinto grado de cristalización.
- 2) Un soluto con mayor afinidad por el sustrato que el disolvente.
- 3) Mayor poder penetrante.

La linealidad indica que al mismo tiempo que el soluto es adsorbido, se crean nuevos lugares de adsorción.

Por tener el soluto más afinidad por el sustrato que el disolvente, es capaz de romper enlaces de aquel, pudiendo penetrar en su estructura si sus dimensiones moleculares son adecuadas.

Se puede afirmar que una isoterma lineal indica que el soluto ha penetrado en regiones inaccesibles para el disolvente.

– Subgrupos (Giles).

1.- Es el resultado del empleo de disoluciones cuya concentración es insuficiente para completar una monocapa.

2.- Se ha completado una monocapa y aparece una meseta. La superficie efectiva cubierta por cada molécula de soluto, se puede determinar por la altura de la meseta. La longitud de la misma puede indicar la orientación del adsorbato.

3.- Aparece una segunda rama en la curva, debido a la formación rápida de una segunda capa adsorbida sobre la primera, dando lugar a la desaparición de la meseta para aparecer otra rama de la curva.

4.- La aparición en este subgrupo de una segunda meseta, puede indicar que se ha completado la segunda monocapa o bien se ha dado una reorientación de las moléculas.

5.- Subgrupo MAX: Moilliet (1961), Giles (1974), creen que la aparición de máximos en las isotermas de adsorción en disoluciones muy concentradas se debe a que las fuerzas soluto-soluto causan alguna desorción.

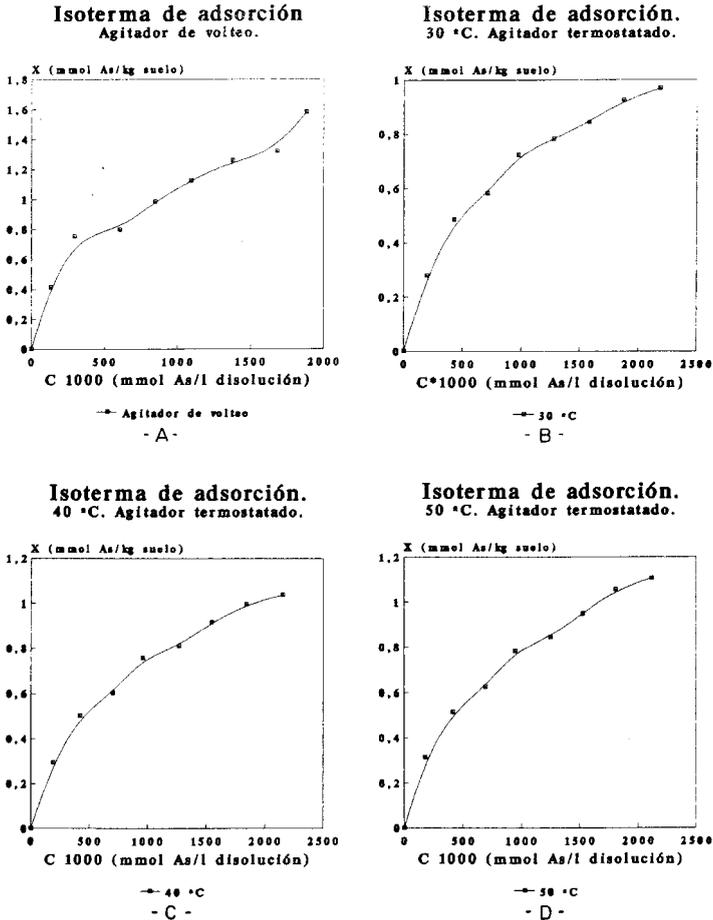
Fava y Eyring (1956) han visto que la aparición del máximo depende también de la naturaleza del sustrato.

Una vez descritos los diferentes tipos de isotermas, así como su clasificación (Giles), vamos a estudiar el caso concreto de la adsorción de As (III), arsenito, sobre un suelo calizo representativo de los suelos de la provincia de Alicante y de la Comunidad Valenciana (proviene del municipio de Agost).

En la Figura 2 se representa la cantidad adsorbida de arsénico (mmol As kg^{-1} suelo) frente a las concentraciones de arsénico remanentes en la disolución una vez alcanzado el equilibrio (mmol As L^{-1}) para las tres temperaturas de trabajo

3. El arsénico en los suelos

Figura 2.- Isotermas de adsorción de arsenito sobre un suelo calizo representativo de la provincia de Alicante. (a) agitador de volteo a temperatura ambiente; (b, c, d) agitador termostataado a 30, 40 y 50 oC.



utilizadas (se utilizó un agitador termostatado de agitación circular), así como la isoterma correspondiente a la adsorción de arsénico sobre el mismo suelo, pero utilizando un agitador de volteo a temperatura ambiente. En ellas observamos como las curvas obtenidas pueden clasificarse como del tipo **L**, y además del subgrupo 1, es decir, el arsenito ocupa rápidamente los potenciales lugares de adsorción y lo hace de forma plana. Como no llega a aparecer una meseta podemos deducir que la concentración de As (III) es insuficiente para completar la primera monocapa. Esta última afirmación parece confirmarse cuando al estudiar la cinética de adsorción de este proceso (Carbonell et al., 1993), hemos visto como no existe exceso del adsorbato.

Tabla 2.- Coeficientes de correlación de las isotermas de Freundlich y Langmuir, obtenidos para el ajuste de la adsorción de arsenito sobre un suelo calizo, a tres temperaturas de trabajo 30, 40 y 50 °C.

| | Langmuir | Freundlich |
|------------------------------|--------------|--------------|
| R² (30° C) | 0.990 | 0.992 |
| R² (40° C) | 0.986 | 0.995 |
| R² (50° C) | 0.980 | 0.998 |

3. El arsénico en los suelos

Según Sposito (1984) este tipo de isotermas son las más comunes y para su descripción suelen ser válidas las ecuaciones de Langmuir y la ecuación de van Bemmelen-Freundlich. Efectivamente, en nuestro trabajo hemos utilizado la ecuación de Langmuir y una forma linealizada de Freundlich y ambas describen correctamente los datos experimentales (Tabla 2), aunque la segunda presenta un mejor ajuste.

3.3.6. *Isoterma de Langmuir*

Langmuir (1918) dio a conocer su ecuación para describir la adsorción de gases sobre sólidos.

Se basa en que la superficie del sólido posee un número finito de lugares de adsorción. Esto implica que debe haber un límite superior de adsorción y la superficie es uniforme sin alteraciones entre moléculas adsorbidas.

Esta ecuación ha sido aplicada al estudio del arsenito sobre los diversos materiales constituyentes del suelo, por autores tales como: Elkhatib et al. (1984), además se ha aplicado al estudio de la retención de fosfatos (existe una gran similitud con el arseniato), por parte de multitud de investigadores.

Han interpretado los datos de adsorción de fósforo como resultado de la existencia en la superficie del sólido de dos tipos de lugares de adsorción, unos con energía de enlace

alta y que reaccionan rápidamente con el fósforo y otros con una energía de enlace menor con los que reacciona más lentamente.

La expresión matemática de la isoterma de Langmuir es: en forma lineal:

$$c / (X/m) = 1 / (Kb) + c / b$$

X / m = cantidad adsorbida por gramo de adsorbente

b = cantidad máxima adsorbida

c = concentración de adsorbato en disolución en condiciones de equilibrio.

K = constante relacionada con la energía de enlace.

La modificación de la ecuación de Langmuir a la adsorción de un soluto por un suelo con distintos tipos de lugares de adsorción, viene dada de acuerdo con Harter y Smith, (1981), por la expresión:

$$X/m = K_1 b_1 c / (1 + K_1 C) + K_2 b_2 c / (1 + K_2 V) + \dots + K_n b_n c / (1 + K_n C)$$

donde:

b_n = cantidades máximas que se pueden adsorber en cada uno de los lugares distintos de adsorción.

K_n = constantes relacionadas con la energía de enlace de cada uno de estos tipos.

3. El arsénico en los suelos

Otros autores como Griffin y Au (1977) y Harter y Baker (1977), la naturaleza curvilínea de algunas de las representaciones de datos según la isoterma de Langmuir en su forma lineal la atribuyen a un proceso de intercambio iónico más que a la existencia de distintos tipos de lugares de adsorción ya que en el suelo raramente se produce la adsorción de una especie iónica, principalmente cuando se trata de fósforo o metales pesados, sin que vaya acompañada de la desorción de otra, puesto que se ha de mantener la equivalencia de carga. Siguiendo las analogías utilizadas para la aplicación de la ecuación de Langmuir a la adsorción de solutos sobre sólidos, Boyd et al, (1947) deducen una ecuación para el intercambio iónico en disolución:

$$X/m = K_1 b_1 c_1 / (1 + b_1 c_1 + b_2 c_2)$$

Los subíndices 1 y 2 se refieren al ión adsorptivo y al ión presente en la superficie del adsorbente, respectivamente. (X/m es la cantidad adsorbida/gramos de suelo).

3.3.7. Isoterma de Freundlich

Freundlich, (1926) propuso una ecuación empírica, cuya expresión matemática es :

$$X = K C^{1/n}$$

X = cantidad adsorbida por unidad de suelo

C = concentración de adsorbtivo en el equilibrio después de la adsorción

K y n son constantes.

La expresión en forma logarítmica es:

$$\log (X) = (1 / n) \log (C) + \log (K)$$

Esta expresión representa una recta de pendiente $1/n$ y ordenada en el origen $\log (K)$. Las constantes K y $1/n$ proporcionan un cálculo aproximado de la capacidad adsorbente y de la intensidad de la adsorción respectivamente.

Las limitaciones de la isoterma de Freundlich son:

1.- Por tratarse de una ecuación empírica no se puede garantizar exactitud si los datos se extrapolan más allá de los experimentales.

2.- No implica una cantidad máxima de adsorción.

Elkhatib et al. (1981) utilizaron de manera exitosa una forma linealizada de esta isoterma para describir la adsorción de arsénico en forma de arsenito en diversos suelos del Oeste de Virginia. Posteriormente y como ya hemos mencionado con anterioridad, nosotros también la hemos utilizado para

3. El arsénico en los suelos

describir la adsorción de arsenito sobre un suelo calcáreo de la provincia de Alicante (Carbonell et al., 1993).

3.3.8. Isotermas universales de adsorción de fosfatos

Es una modificación de Freundlich; Shayan y Davey (1978), al observar que muchas isotermas empíricas de adsorción de fosfatos se vuelven lineales a concentraciones altas de fosfato en la fase líquida y han propuesto la siguiente modificación:

Si $C > C_c$ (Concentración crítica) entonces:

$$X = a C + X_0$$

Si $C < C_c$ la ecuación sería:

$$X = a C + K C^{1/n}$$

Para determinar la concentración crítica (C_c).

$$C = C_c$$

Las dos ecuaciones son iguales, por tanto:

$$X_0 = K C_c^{1/n}$$

La concentración crítica se define como:

$$C_c = (X_0 / K)^n$$

Por último y para concluir el estudio de las isotermas que potencialmente puedan describir la adsorción o retención del arsénico (arseniato, arsenito y compuestos orgánicos), es imprescindible advertir que debido a la enorme complejidad

Arsénico en el sistema suelo-planta

Significado ambiental

del denominado **sistema suelo**, se ha de tener en cuenta que probablemente haya más de un centro de adsorción, es decir, habrá más de un tipo de materiales que intervengan en este proceso de retención, es por ello que en muchos casos será recomendable el empleo de ecuaciones que tengan en cuenta tales hechos.

4. El arsénico en las plantas

4. El arsénico en las plantas

Los compuestos de As han sido usados en agricultura como pesticidas, insecticidas, herbicidas o defoliantes durante muchos años. Los arsenicales orgánicos han reemplazado, en la mayoría de los casos, a los inorgánicos como herbicidas selectivos o generales. Son aplicados en proporciones más bajas que los arsenicales inorgánicos y de este modo se reducen en general los problemas asociados con la acumulación de arsénico en suelos agrícolas (Walsh y Keeney, 1975), pero puntualmente pueden persistir y merecen ser estudiados.

La acumulación de arsénico en las plantas puede estar afectada por muchos factores, incluyendo las especies de plantas, el tipo de compuestos utilizados, los métodos de aplicación, las condiciones del suelo y la aplicación de fertilizantes. Es raro que la acumulación de arsénico en las plantas alcance niveles perjudiciales para los seres vivos, porque invariablemente el crecimiento es reducido antes de que el contenido

Tabla 3.- Contenidos de arsénico para un 50 % de reducción del crecimiento (Datos obtenidos inmediatamente después de la aplicación de arsenito sódico (Woolson, 1973a)).

| Contenido de arsénico en diferentes cultivos para producir una reducción en el crecimiento de un 50% (GR⁵⁰) | | |
|--|-------------------------|------------------------|
| Cultivo | Arsénico (ppm) | |
| | Parte Comestible | Planta Completa |
| Rábano | 76.0 | 43.8 |
| Espinacas | 10.0 | 10.0 |
| Judía Verde | 4.2 | 3.7 |
| Repollo | 1.5 | 3.4 |
| Judías de la peladilla | 1.03 | 1.7 |
| Tomate | 0.7 | 4.5 |

alcance niveles tóxicos. Esto lo demostró Woolson (1973a), calculando los valores que se tendrían en los cultivos cuando su crecimiento hubiera sido reducido al 50 % (Tabla 3). Se puede concluir afirmando que los agricultores desecharían el cultivo, ante la reducción de la cosecha y la consecuente disminución de beneficios que este hecho conllevaría.

4.1. Fitotoxicidad

La fitotoxicidad del arsénico viene determinada por la forma química presente en el suelo. El arsenito es más fitotóxico

4. El arsénico en las plantas

que el arseniato y ambos son mucho más fitotóxicos que el metanoarsoniato monosódico (MSMA) y el ácido cacodílico (CA). Si los arsenicales son aplicados foliarmente, entonces el CA es el más fitotóxico (Sachs y Michaels, 1971).

La fitotoxicidad de los residuos de arsénico está influenciada más por las formas químicas que presenten que por su cantidad (Woolson et al., 1971b). Es raro que la disminución de una cosecha pueda ser correlacionada con el arsénico total del suelo (Sandberg y Allen, 1975). Los diferentes compuestos varían en su disponibilidad y por tanto, en su toxicidad; siendo el arsénico soluble en agua más fitotóxico que otros más fuertemente enlazados. Woolson et al. (1971b) mostraron una correlación significativa entre el logaritmo del arsénico total y la reducción del crecimiento en cereales ($r = 0.74$), pero cuando la suma de las fracciones de arsénico soluble en agua, arsénico-calcio, arsénico-aluminio, y arsénico-hierro se correlacionan con el crecimiento, el coeficiente de correlación es de 0.82. Si observamos crecimientos pobres en el cultivo de alfalfa y cebada, éstos se deberán al arsénico soluble de los suelos (Lepp, 1981). Woolson et al. (1971b) encontraron correlaciones significativas entre la reducción del crecimiento y el arsénico extraíble con bicarbonato y una mezcla de ácidos. Walsh y Keeney (1975) sugieren que el uso de bicar-

bonato sódico o la mezcla ácida extractante para predecir la fitotoxicidad del arsénico sería más conveniente, porque son rutinariamente usados para determinar el fósforo disponible.

La textura del suelo es un factor importante en la determinación de la fitotoxicidad del arsénico añadido al suelo. Altas proporciones de arseniato de calcio aplicadas desembocan en residuos de arseniato en suelos de textura gruesa en cultivos de algodón. Estos residuos causan reducción en el crecimiento de varias plantas incluyendo el algodón, soja y arroz. Similares proporciones de aplicación a suelos de textura fina no producen problemas tóxicos a estas plantas. Woolson (1973a) también observó efectos similares de la textura. En estudios similares sobre el efecto del arsénico en el crecimiento de cereales, una toxicidad mucho más pronunciada se observó en un suelo con poca arcilla que en otro con mucha arcilla. Las reducciones de la cosecha están directamente relacionadas a los niveles de arsénico extraíbles del suelo en acetato amónico. Woolson (1973a) encontró correlaciones que dan cuenta del 64 - 83 % de la variación entre los niveles de arsénico disponible y el crecimiento de la planta. Este investigador empleó ecuaciones de regresión para determinar los niveles de arsénico disponibles necesarios para reducir el crecimiento de una planta en un 50%. De tal forma

4. El arsénico en las plantas

que al aumentar el tamaño de las partículas que constituyen el suelo, aumentan los efectos fitotóxicos.

Otro factor a tener en cuenta es el potencial redox (E_h) del suelo. Su efecto se demuestra por ejemplo, en el caso del cultivo de arroz, donde las condiciones reductoras bajo las cuales crece pueden hacer más disponible al arsénico, o pueden reducir el arseniato a arsenito, que es una forma más tóxica. Reed y Sturgis (1936) mostraron que los granjeros del sur de USA tienen dificultades en los campos de arroz que previamente han sido usados para algodón y han sido tratados con arseniato de calcio, quizás debido a estas razones (hay también evidencias de que el arroz es más sensible a la toxicidad de arsénico que otros cultivos que crecen en suelos no inundados).

Los compuestos orgánicos de As son aplicados en proporciones considerablemente más bajas que los inorgánicos, resultando menos fitotóxicos para los cultivos. Los herbicidas, en cuya composición interviene el ácido metanoarsónico monosódico (MSMA) o el ácido cacodílico (CA), son aplicados, a ciertos cultivos, más de tres veces en una misma estación, en proporciones que no exceden los 4.5 kg de MSMA por Hectárea o los 5.6 kg de CA por Hectárea. Se calculó que la entrada más grande de arsénico elemental era como MSMA

Arsénico en el sistema suelo-planta

Significado ambiental

(5.5 kg) o como CA (9 kg). Normalmente las proporciones requeridas para la mayoría de los cultivos agrícolas y para el control de malas hierbas no serían mayores. Sólo se han encontrado pequeños efectos en el crecimiento de soja y avena como consecuencia de los residuos del DSMA aplicado a suelos dedicados al cultivo de algodón (Lepp, 1981). Basándose en estudios de invernadero, se puede afirmar que el algodón tolera hasta 50 ppm de arsénico. Sin correcciones por pérdidas de arsénico, se ha calculado que se tardaría más de 40 años para que los niveles de DSMA alcanzaran esta concentración usando las proporciones recomendadas (Lepp, 1981). Sin embargo, los cultivos realizados en rotación con el algodón son más susceptibles. Debido a esta mayor sensibilidad por parte del arroz al DSMA, se han investigado los efectos de diferentes niveles de DSMA sobre diversos tipos de suelos. Así la importancia de la textura del suelo en la determinación de la fitotoxicidad de las adiciones de arsénico se demostró otra vez. La adición de DSMA a niveles entre 2.5 y 100 ppm, sólo afectó significativamente al crecimiento del arroz cuando éste se desarrollaba sobre un suelo margo-limoso, pero no le afectaba si se trataba de un suelo arcilloso.

4. El arsénico en las plantas

Incorporaciones de DSMA redujeron el crecimiento del algodón inicialmente, pero la toxicidad decreció con el tiempo. Resultados similares se han conseguido por otros autores.

Aunque en particular, los daños causados por el metanoarsoniato monosódico (aplicación foliar) sobre arroz, dependen fundamentalmente del estado de desarrollo en el que se efectuó la aplicación, existiendo sobre todo un estado específico del desarrollo (probablemente meiosis), en el cual el cultivo es mucho más susceptible para su esterilización (Richard et al., 1981; Wauchope et al., 1982), y por lo tanto, los efectos perjudiciales serán muy superiores a los esperados para esa cantidad de producto aplicado.

4.2. Toma de arsénico

En raíces, todos los aniones son fuertemente adsorbidos a la superficie de la membrana, posteriormente sigue una conducción metabólica, una transferencia selectiva al simplasto y por último son transportados a la parte superior de la planta (Meharg y Macnair, 1990). En particular la adsorción del arsenito y del arseniato en la superficie radicular externa es bastante rápida e intensa, obteniéndose de esta forma concentraciones muy altas de arsénico en las raíces de plantas que se desarrollan en cultivo hidropónico (Wauchope, 1983).

La velocidad del proceso de adsorción-absorción sigue el siguiente orden, de mayor a menor: arseniato, arsenito y compuestos orgánicos, en plantas de soja (Wauchope, 1983).

Existe una serie de antecedentes que indican que el arseniato compite con el fosfato como sustrato en su sistema de toma, en una amplia variedad de especies: angiospermas, musgos, líquenes, hongos y bacterias (Meharg y Macnair, 1990).

La toma de arsénico por semillas de cebada se encontró por Asher y Reay (1979) que consistía en una fase inicial rápida, seguida por un fase “estable”, que dura un mínimo de 40 minutos. Ambas fases están marcadamente afectadas por la temperatura. El fosfato se encontró que era un poderoso inhibidor de la toma de arseniato, siendo afectadas ambas fases de la toma. Este hecho nos indica que ambos iones son transportados por el mismo mecanismo (el cual tiene una mayor afinidad por el fosfato que por el arseniato).

Cuando el arseniato y el arsenito son suministrados a plantas sanas, ambas fases de la toma son aparentemente de 3 a 4 veces superiores para arseniato que para arsenito. Parece ser que la toma de arsenito es también un proceso metabólico, pero la vía de entrada a la planta no se ha establecido.

4. El arsénico en las plantas

Por último, otro trabajo que demuestra la anterior afirmación es el de Wells y Richardson (1985), donde se observó que el fosfato era un inhibidor competitivo en la toma de arseniato.

Meharg y Macnair (1990), parten ya del hecho de que ambos iones son tomados por un sistema común (mayor afinidad por el fosfato), e intentan ver las diferencias existentes entre los sistemas de toma de individuos no tolerantes y tolerantes al arsénico de *Holcus lanatus*. Sus resultados indican que en plantas no tolerantes, la toma de fosfato y arseniato parece ser bifásica, consistiendo en una etapa de alta afinidad (concentración baja), y otra de baja afinidad (concentración alta). Mientras que en plantas tolerantes la etapa de alta afinidad parece no existir.

Posteriormente estos mismos autores (Meharg y Macnair, 1991) demuestran que aunque la toma de arseniato en plantas tolerantes se reduce (frente a las no tolerantes), su transporte a la parte superior no se ve afectado (se transporta un mayor porcentaje del elemento tomado que en el otro tipo de individuos) y por tanto, este hecho no explica adecuadamente el fenómeno de tolerancia. Una posible solución que se sugiere es la destoxificación bioquímica del elemento en el interior de las plantas, según la cual, el arseniato dentro de las células sería metilado y convertido en un derivado trime-

tilado de la ribosa (Meharg y Macnair, 1991). Este fenómeno biológico se produce en ambos tipos de plantas, pero en las no tolerantes la velocidad del proceso no es suficiente para eliminar la acumulación que se produce del elemento.

Aunque los compuestos orgánicos de As pueden ser absorbidos desde la disolución de nutrientes a través de la raíz y en una menor extensión desde el suelo, su vía principal de entrada es a través de las hojas y tallos (Hiltbold, 1975). Siendo su entrada dependiente de la temperatura y de la permeabilidad de la superficie foliar.

La translocación de los arsenicales orgánicos desde los tejidos tratados es esencial, si el herbicida tiene una función metabólica. La superioridad de los metanoarsoniatos sobre el arsenito sódico yace en parte en su mayor translocación. Rumberg sugirió que las rápidas lesiones del tratamiento del arsenito sódico puede ser responsable de su menor transporte. El arsenito, usualmente, produce síntomas de lesiones a las pocas horas del tratamiento, mientras que el DSMA requiere muchas horas o incluso días para producir clorosis. Los autores solamente son capaces de recuperar entre el 30 y el 40 % del arsénico marcado como DSMA en las hojas, mientras el 85 % del arsenito se recupera. Se asume que el resto ha ido a las raíces.

4. El arsénico en las plantas

Un tema importante al considerar la posible competencia en la toma de nutrientes desde la disolución del suelo, entre el As y distintos compuestos del suelo, es el de la **fertilización**. La adición de nutrientes al suelo puede causar competencia entre los elementos por los sitios de fijación y por la toma de las raíces. La adición de fertilizantes puede afectar significativamente a la disponibilidad del arsénico del suelo: si tenemos niveles altos de As la adición de N y P o N, P y K aumenta la disponibilidad de As. Los niveles son significativamente reducidos por la adición de carbonato de calcio (Woolson, 1972). Se concluye que la adición de nitrato amónico y dihidrógeno fosfato de calcio es el mejor tratamiento de fertilización, ya que da los niveles de arsénico disponibles más bajos, los menores residuos de arsénico y los menores efectos en el crecimiento de la planta, indiferentemente del tratamiento de arsénico. La adición de N, N y P o N, P y K han incrementado los residuos de arsénico en maíz.

El fósforo es el material fertilizante que más influencia tiene en la toxicidad de arsénico (Woolson, 1972). La toma del arseniato, pero no del arsenito, está afectada por el fosfato (Clements y Munson, 1947). Esto se debe al hecho de que el arseniato y el fosfato son químicamente similares y compiten por los mismos sitios en los suelos y en los sistemas de trans-

porte. El fósforo ha sido usado para reducir la toxicidad del arsénico, habiendo notado diversos autores (Woolson et al., 1973) una disminución en la toxicidad al aumentar los niveles de fósforo en una amplia variedad de cultivos.

En experimentos aumentando la proporción fósforo/arsénico, se causaron reducciones en la toma de arsénico. A proporciones molares de fósforo/arsénico de 4/1 o mayores la toxicidad de arsénico en trigo se reducía sustancialmente. Rumberg et al. (1960) encontraron resultados similares cuando las disoluciones contenían suficiente arsénico para ser tóxico.

Las proporciones de fósforo:arsénico en suelo, sin embargo, no parecen ser un indicador adecuado de sus interacciones y efectos en el crecimiento de la planta. Walsh y Keeney (1975) sugirieron que este hecho es parcialmente debido a la dificultad de evaluar el fósforo y el arsénico “disponibles” del suelo.

En suelos normalmente bajos en fósforo, las adiciones de fósforo causan una reducción significativa en la toxicidad de arsénico en algunas hierbas. Sin embargo, no se encontraron efectos en tratamientos con más fósforo. En un suelo con tratamientos de fósforo altos, las hierbas no exhibieron efectos significativos del fósforo en la toxicidad de arsénico.

4. El arsénico en las plantas

Existe una gran controversia sobre el efecto que produce la adición de fósforo sobre la toma o absorción de arsénico. A niveles de arsénico comparables a los del suelo, la adición de fósforo ha aumentado significativamente el contenido de arsénico en la planta, en contraste, sin embargo, el efecto de arsénico sobre el fósforo no fue consistente. La cantidad de fósforo en la disolución del suelo parece gobernar la toma de arsénico en la planta, porque cuando el fósforo en la disolución es alto, la absorción de arsénico se reduce. Everett (1962) también encontró que algunas aplicaciones de fósforo podían incrementar la toma de arsénico, pero encontró que las lesiones esperadas se eliminaron con contenidos de fósforo más altos en la planta.

Diversos investigadores (Lepp, 1981) han mostrado que la adición de fósforo incrementa la toxicidad de arsénico para muchos cultivos. Jacobs et al. (1970) encontraron que las producciones de maíz se reducían, similarmente, independientemente de los niveles de fósforo aplicados. A niveles de 80 microgramos de arsénico/g de suelo, el fósforo no influye en la toxicidad de arsénico en un suelo limoso, pero se aumentan los efectos tóxicos en un suelo arenoso. Similares resultados se obtuvieron cuando adiciones de fósforo se hicieron a un suelo arenoso por Woolson et al. (1973a,b).

Woolson (1975a) concluyó diciendo que niveles bajos de fósforo adicionados a un suelo tóxico en arsénico, desplazarían el arsénico de las partículas del suelo y aumentarían la toxicidad para las plantas, pero mayores aplicaciones de fósforo competirían con el arsénico en la superficie de la raíz y disminuirían la toxicidad.

4.3. Translocación

Una vez el arsénico ya ha sido absorbido por la planta, los compuestos de dicho elemento (particularmente como arsénico pentavalente), fluyen a través de la planta en pocas horas (Wauchope, 1983), moviéndose tanto simplástica (transporte activo de citoplasma a citoplasma) como apoplásticamente (transporte extracelular).

Los pasos a seguir por los citados compuestos cuando son absorbidos por la raíz (si se absorben por vía foliar, se deberá acudir al paso adecuado) (Wauchope, 1983):

raíz → xilema → hojas → floema, hojas → floema → raíces,
parte aérea, xilema.

El transporte de arsenito desde las raíces está limitado por su alta toxicidad para las membranas radiculares (Wauchope, 1983). El arseniato es más rápidamente adsorbido y translocado, debido a su menor toxicidad para las raíces. De tal for-

4. El arsénico en las plantas

ma, que si se trabaja con cantidades no letales de este último compuesto, se pueden observar concentraciones similares tanto en hojas como en raíces.

La translocación de los arsenicales orgánicos desde los tejidos foliares tratados es esencial, si el herbicida tiene una función metabólica. La superioridad de los metanoarsoniatos sobre el arsenito sódico como herbicida, yace en parte en su mayor translocación (Hiltbold, 1975). Rumberg et al. (1960) sugirieron que las rápidas lesiones del tratamiento foliar de arsenito sódico puede ser responsable de su menor transporte (el comportamiento del arseniato es muy similar a éste, pero con una translocación algo superior). El arsenito, usualmente, produce síntomas de lesiones a las pocas horas del tratamiento, mientras que el DSMA requiere muchas horas o incluso días para producir clorosis. Los autores solamente son capaces de recuperar entre el 30 y el 40 % del arsénico marcado como DSMA en las hojas, mientras el 85 % del arsenito se recupera. Se asume que el resto ha ido a las raíces.

Un estudio que corrobora la última afirmación es el de Wauchope y Street (1987), donde se indica que tras aplicar MSMA a plantas de arroz (*Oryza sativa*), su nivel disminuye exponencialmente con el tiempo, debido a una translocación hacia las raíces y una posterior exudación a la disolución del

suelo. También Odanaka y col. (1985a,b,c), confirman el fenómeno de la exudación de compuestos de As (metilados o no) por parte de la raíz. Además indican que la translocación del elemento desde las raíces de plantas de arroz a la parte superior parece estar muy restringida, más del 95 % del total absorbido permanece en dicho orgánulo (Sachs y Michaels, 1971). El comportamiento de MSMA, arsenito y arseniato coincide con el anteriormente indicado.

4.4. Niveles de arsénico en distintos cultivos

Los residuos más altos de arsénico se encuentran en las raíces de plantas (por ejemplo remolacha y rábano), con valores intermedios en las partes altas vegetativas (espinacas e hierbas), y las semillas comestibles y los frutos contienen los niveles más bajos de arsénico (Woolson, 1973a; Walsh y Keeney, 1975). El límite para el contenido de arsénico en frutos, cultivos y vegetales es de 2,6 mg As/kg en peso fresco (US Public Health Service).

En particular, los niveles hallados en bibliografía (Wauchope, 1983) para nuestro cultivo (*Lycopersicum esculentum*) se resumen en la Tabla 4.

Los efectos de tratamientos con arsenicales inorgánicos y orgánicos sobre el contenido de As en diversos cultivos se ha

4. El arsénico en las plantas

Tabla 4.- Niveles de arsénico en plantas de tomate. (S.N. suelo natural, S.C. suelo contaminado y L.T. límites de toxicidad)

| Hojas (ppm) | | Raíces (ppm) | | Frutos (ppm) | | Hojas (ppm) |
|-------------|-------|--------------|---------|--------------|---------|-------------|
| S.N | S.C | S.N | S.C | S.N | S.C | L.T |
| 1-7 | 6-330 | 0.3 | 13-1700 | 0.01-3 | 0.2-1.4 | 5-100 |

investigado bajo aplicaciones normales y excepcionalmente altas. Johnson y Hiltbold (1969) encontraron que la adición de metanoarsoniatos a niveles de 5.6 y 11.2 kg/ha aunque no afectaban el rendimiento, incrementaban el contenido de arsénico en algodón, soja, trigo, avena, arveja, trébol y sorgo. Se notó una diferencia en la toma, dependiente de la forma del herbicida, en algunos cultivos; el algodón mostró más toma de MSMA y DSMA que de MAMA (ácido metanoarsónico monoamónico), mientras que no hubo diferencias en plantas de soja. Tratamientos equivalentes realizados entre 5 y 85 años de aplicación, aumentaron el contenido en patatas, pero el arsénico estaba por debajo de los límites de detección en la porción comestible de guisantes y maíz tierno (Jacobs et al., 1970). Johnson y Hiltbold (1969), a partir de sus estudios de los efectos de tratamientos normales con DSMA, sugirieron que solamente un uso sostenido de DSMA puede incrementar los residuos de arsénico en el suelo suficientemente para ser manifestado en el contenido de arsénico del cultivo. Los

valores detectados en cultivos, sin embargo, son mucho más altos que los que citan Sandberg y Allen (1975), después de tratamientos equivalentes a 10 veces una aplicación normal.

Los residuos de arsénico en plantas pueden ser relacionados con los niveles de arsénico en el suelo, pero existen muchas dificultades para obtener buenas correlaciones. Los resultados de Woolson (1973a,b), nos indican que existe una mejor correlación entre el arsénico disponible del suelo y el contenido de toda la planta que con el contenido correspondiente a la zona comestible. El contenido de arsénico de maíz creciendo en arena es 10 veces superior al de maíz creciendo en un suelo limoso. Los últimos valores se reflejan en los niveles de arsénico disponible del suelo. Sus resultados enfatizan la importancia de los efectos del suelo en la toxicidad de los compuestos arsenicales añadidos y residuales.

Existen diferencias en la toma de arsénico y en la variación de las concentraciones en planta según las especies vegetales. Hay también una diferencia en la toma entre cultivos de invierno y de verano, incluso con los mismos niveles de arsénico disponibles (Johnson y Hiltbold, 1969).

Una explicación que se ha sugerido es que el frío y la humedad del invierno hacen que la transpiración y absorción

4. El arsénico en las plantas

de agua y arsénico sea mucho menor que la que se da en cultivos de verano.

Sin embargo, para otros autores como Wauchope (1983) aunque la toma de elementos traza, en general, depende tanto de la especie de planta como de la disponibilidad del elemento, existen pocas diferencias en la toma de arseniato y arsenito entre distintas especies de plantas superiores y las concentraciones de sus tejidos son proporcionales a los contenidos de arsénico en la disolución nutritiva o a la concentración de arsénico disponible del suelo.

Incluso cuando se han usado aplicaciones elevadas en experimentos, el contenido de arsénico en cultivos raramente ha subido por encima de los niveles normales, y ciertamente nunca por encima de los niveles recomendados (Jacobs et al., 1970; Sandberg y Allen, 1975). Se puede concluir que el mayor peligro de la presencia de pesticidas arsenicales es que disminuyen la productividad más bien que crean un peligro para la toma de arsénico por parte de los consumidores de estos vegetales (Jacobs et al., 1970).

Woolson y Kearney en 1973 calcularon los niveles de arsénico necesarios para causar efectos claramente perjudiciales para las plantas. En el suelo, un nivel de arsénico extraíble de 5 mg As/kg es tóxico para especies sensibles, mientras

que uno de 50 mg As/kg en plantas menos sensibles puede reducir el crecimiento más del 50 %. Las concentraciones de arsénico en planta que limitan las cosechas son de 1 mg As/kg o más en soja (cultivo sensible) y de 4.4 o superiores en algodón. Concentraciones de arsénico en planta correspondientes a un 50 % de reducción de crecimiento son de 0.7 mg As/kg en frutos de tomate, 10 en hojas de espinaca y más de 76 en la raíz del rábano.

4.5. Metabolismo del arsénico

Como el arsénico es químicamente similar al fósforo, es probable que participe en muchas reacciones celulares. Compuestos organoarsenicales específicos, por ejemplo, arsenobetaína, arsenocolina o arsenolípidos se han encontrado en algunos organismos, y el arsénico se ha demostrado que reemplaza al fósforo en los grupos fosfatos del DNA (Lepp, 1981). Sin embargo, la incorporación del arsénico en los procesos metabólicos en las plantas superiores ha recibido poca atención.

El arsenito es tan tóxico que simplemente destruye todos los tejidos con los que entra en contacto, probablemente por reacción con los grupos sulfhidrúlicos de las proteínas (Wauchope, 1983), causando degradación de membranas,

4. El arsénico en las plantas

disrupción de las funciones de la raíz e incluso muerte celular y rápida necrosis si el contacto ha sido foliar (Wauchope, 1983). La acción del arseniato es, sin embargo, más sutil y delicada. Se conoce que desacopla la fosforilación en la mitocondria (Wauchope, 1983), inhibe la absorción foliar de otros elementos químicos, y tiene un profundo efecto en los sistemas enzimáticos.

Cuando uno considera la variedad de reacciones en las plantas que incluyen grupos sulfhidrúlicos y fósforo, fácilmente aprecia el número de vías en las cuales el arsenito y el arseniato pueden interferir en los procesos fisiológicos y bioquímicos que constituyen el crecimiento.

El mecanismo de fitotoxicidad de los arsenicales orgánicos no se conoce muy bien, pero se ha sugerido que afectan al contenido de aminoácidos, a la respiración, a la síntesis de clorofila (Wauchope, 1983), pero de momento no se ha podido demostrar rotundamente ninguna de estas hipótesis.

4.6. Esenciabilidad del arsénico

El arsénico no se ha demostrado que sea un nutriente esencial para la planta, aunque ha sido recientemente probada su esenciabilidad para el metabolismo animal. Sin embargo, varios autores encontraron estimulaciones del crecimiento

por adiciones de arsénico, hallándose beneficios para el crecimiento de guisantes, trigo y patatas, pero no para judías. Jacobs et al. (1970) encontraron un débil aumento en patatas y maíz, pero no en guisantes y judías, con adiciones de 45 kg de arsenito sódico/ha. Se han observado aumentos en el rendimiento en trigo, centeno, maíz, soja y algodón, cuando el arsénico, en forma de arseniato de calcio, se ha añadido a niveles de 500 a 1200 mg As/kg (Cooper et al., 1932, mencionado por Lepp en 1981). Es posible que las adiciones de arseniato puedan desplazar al fosfato del suelo en ciertas situaciones, con un incremento en la disponibilidad del fosfato (Jacobs et al., 1970). Woolson et al. (1971b) conjeturaron que las respuestas de arsénico que ellos habían observado eran debidas al aumento de actividad de los sistemas de las plantas, por pequeñas cantidades de arsénico. Otros pesticidas se ha demostrado que estimulan el crecimiento a dosis subletales.

5. El arsénico en el medio ambiente

Sus formas minerales solubles, básicamente representadas por el anhídrido arsénico As_2O_3 , utilizado en numerosos crímenes, son fácilmente absorbidas por el intestino (Derache, 1990).

El arsénico es un elemento ubicuo, se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre (ocupa el vigésimo lugar en la lista por orden de abundancia decreciente). Se suele presentar en combinación con otros elementos (FeAsS , As_2S_3 , As_2S_2 , etc.), siendo un constituyente natural de los suelo (su concentración media se sitúa entre 1 y 2 ppm (N.A.S., 1977)). Compuestos inorgánicos importantes de arsénico son el tricloruro y varios arseniatos, tales como, arseniato de plomo, acetoarseniato de cobre y el hidruro gaseoso, arsina (AsH_3). Entre los compuestos orgánicos de arsénico de interés destacan los ácidos monometilarsónico y dimetilarsónico, la arsenobetaína y la arsenocolina.

Las principales causas de la presencia de arsénico en los alimentos se resumen en la Tabla 5 (Cervera, 1990). El arsénico se encuentra omnipresente en los alimentos, ya que cantidades mínimas del mismo se incorporan por contaminación.

Los alimentos de origen vegetal y animal presentan contenidos de As relativamente bajos. Sin embargo, los alimentos de origen marino muestran contenidos de contaminante más altos que el resto, de forma que la cantidad total de arsénico ingerida por el hombre, depende de la cantidad de dichos alimentos en su dieta, pudiéndose alcanzar contenidos máximos de hasta 40 $\mu\text{g/g}$ (Cervera, 1990).

Los alimentos llegan al consumidor como producto final de una larga cadena de producción, preparación y procesado durante la cual pueden ser contaminados por elementos metálicos. Estos elementos se encuentran presentes en toda la biosfera, corteza terrestre, suelos, aguas, atmósfera, en todos los seres vivos de la naturaleza y, en consecuencia, en los elementos.

Los **minerales** son indispensables para el organismo, no sólo desde el punto de vista cuantitativo sino también cualitativo: intervienen en la constitución de los tejidos y en la regulación hídrica. Los **oligoelementos** son necesarios en

5. El arsénico en el medio ambiente

Tabla 5.- Principales causas de la presencia de arsénico en los alimentos (Cervera, 1990).

Residuos de usos industriales:

- Producción de aceros especiales.
- Fabricación de pinturas, vidrio y esmaltes.

Residuos de usos agrícolas y áreas relacionadas:

- Herbicidas, fungicidas.
- Insecticidas, rodenticidas.
- Fosfatos que contienen arsénico.

Suplementación mineral de los piensos:

- Utilización de ácido arsánico en la alimentación de cerdos y aves de corral para promover su crecimiento.

Residuos de usos farmacéuticos:

- Utilizado en el tratamiento de enfermedades parasitarias.
- Se han usado compuestos organoarsenicales en el tratamiento de la sífilis.

Residuos emitidos directamente a la atmósfera:

- Gases de combustión del carbón y gases industriales.

cantidades muy pequeñas, inferiores al miligramo por día; sin embargo, algunos minerales tienen una importancia vital en los sistemas enzimáticos.

Entre los macroelementos podemos destacar el sodio, potasio, calcio, fósforo, magnesio, azufre, hierro y zinc; y entre los

Arsénico en el sistema suelo-planta

Significado ambiental

oligoelementos resaltan el yodo, flúor, cobre, cobalto, cromo, manganeso y selenio. Entre éstos últimos podemos incluir como elementos minoritarios, al **arsénico** que tiene una función en la fosforilación, el cadmio (antagonista del zinc), el molibdeno, el vanadio y el níquel (Derache, 1990).

Las concentraciones características de los elementos metálicos se deben mantener en el organismo humano entre límites muy estrechos, variables de uno a otro elemento, pero siempre a niveles de traza ($\mu\text{g/g}$) o ultratrazas (ng/g), por lo que reciben la denominación genérica de elementos “traza”. De otro modo, el crecimiento, salud y fertilidad del hombre se alteran. El hombre sano regula suficientemente la ingesta de los alimentos mediante la sensación del hambre o de saciedad. En el caso de los elementos traza, este control no existe y los resultados sólo son visibles algunos años más tarde.

Diversos elementos traza son esenciales para nuestra salud, su deficiencia en las dietas puede provocar la alteración de una función biológica que pasa de un valor óptimo a un subóptimo. Esta alteración se corrige cuando se proporciona un suplemento que permite alcanzar de nuevo los niveles fisiológicos óptimos. Otros elementos, entre los que se encuentra el arsénico (metaloide), no tienen una función probada en el metabolismo humano, por lo que su ingestión continuada,

5. El arsénico en el medio ambiente

aún en bajas concentraciones, durante largos períodos de tiempo, puede originar el que se manifiesten sus efectos toxicológicos, produciéndose cambios fisiológicos y desórdenes estructurales. Se ha comprobado en ensayos con animales que los efectos de un aporte subóptimo de elementos traza aparecen al cabo de dos o tres generaciones. Por otra parte, estos hechos adquieren especial importancia en algunos grupos de población que ingieren durante largos períodos de tiempo dietas muy reiterativas, como por ejemplo: recién nacidos o enfermos sometidos a nutrición parenteral total (Cervera, 1990).

La toxicidad de los elementos traza puede producir alteraciones diversas en los sistemas respiratorio, gastrointestinal, cardiovascular, nervioso y en las funciones hematopoyéticas y renal, dependiendo la severidad de la manifestación clínica de la duración e intensidad de la exposición. Todo ello da lugar a distintos procesos patológicos, como disfunciones renales, hipertensión, arteriosclerosis, inhibición del crecimiento, desmineralización ósea, supresión de la boca, estómago e intestino. Producen por otra parte efectos abortivos, trastornos psicomotores, irritabilidad y dolores de cabeza.

Los elementos traza tienen también, efectos teratógenos induciendo desarrollos anormales en el feto y malformacio-

nes genéticas, debido a sus efectos genotóxicos, y a que atraviesan la placenta, produciendo mutaciones somáticas y germinales, alteraciones cromosómicas y cambios en la membrana. Estos efectos pueden tener lugar a muy bajas dosis, ya que los elementos traza se acumulan en el feto, alcanzándose de este modo concentraciones más elevadas que en la madre.

El riesgo de contaminación por alimentos contaminados por arsénico se ilustró a principio de este siglo por una etiología desgraciadamente célebre citada en Inglaterra en el Lancashire y Staffordshire, que causó más de 6000 víctimas con 70 muertos (Derache, 1990).

Estos accidentes estaban asociados al consumo de cerveza contaminada por arsénico, que provenía del ácido sulfúrico, muy impuro, utilizado en la fabricación de glucosa, por hidrólisis del almidón. La glucosa así obtenida, que contenía varios centenares de ppm de arsénico, determinaba un contenido de 5 a 20 ppm en la cerveza, cantidad que podía determinar bastante rápidamente la aparición de un polineuritis arsenical clásica. De hecho, se piensa que antes de descubrir esta etiología en 1900, varios centenares de casos de fatal desenlace se atribuían por error a una neuritis alcohólica.

5. El arsénico en el medio ambiente

Fueron principalmente las intoxicaciones agudas, de origen a menudo criminal, las que ilustraron durante siglos la toxicología del mineral arsénico. El cuadro clínico de estas intoxicaciones se caracterizaba por alteraciones digestivas con dolores abdominales intensos, vómitos y diarreas, provocando una deshidratación importante, de ahí el nombre de **cólera arsenical** que recibía esta sintomatología. La muerte sobrevinía repentinamente de 12 a 48 horas después y en caso de supervivencia aparecían alteraciones cutáneas (dermitis exfoliativa) y nerviosas (neuritis periférica).

Afortunadamente este tipo de intoxicaciones son ahora excepcionalmente raras. De modo que en la actualidad, las intoxicaciones crónicas que se producen tienen un carácter profesional o alimentario.

Su sintomatología está dominada por alteraciones nerviosas (encontramos aquí la neuritis periférica-sensitivo motriz, con dolores en los miembros, lo que la diferencia de la neuritis saturnina), y lesiones cutáneas y mucosas.

Estas últimas pueden tener un origen local, en los puntos de contacto prolongado debido a la acción cáustica de los arsenicales: ulceración dolorosa de la piel y de la mucosa nasal (pudiéndose llegar a producirse una perforación).

También pueden tener una distribución general con pigmentación de la piel (melanodermina arsenical), hiperqueratosis plantar, o aparición de estrías blancas características a nivel de las uñas (bandas de Mees).

Hay que añadir una posible afección hepática que evoluciona eventualmente hacia una cirrosis, así como una afectación de la circulación periférica denominada *blackfoot disease* porque está caracterizada por una gangrena de las extremidades y en especial del pie.

5.1. Metabolismo y efectos del arsénico sobre el organismo humano

El arsénico se distribuye por todo el organismo: hígado, riñones, bazo, piel, músculos, tejido óseo, tejido nervioso, útero, etc. Ahora bien, las características toxicológicas varían mucho de una especie de arsénico a otra.

El arsénico mineral ingerido sufre una metilación transformándose en ácido monometilarsónico y dimetilarsínico, los cuales se excretan con la orina. La metilación progresiva del arsénico mineral constituye pues una detoxificación puesto que el ácido dimetilarsínico es 25 veces menos tóxico que el As (III). Sin embargo, si se ingieren grandes cantidades de arsénico mineral, las posibilidades de metilación pueden ser

5. El arsénico en el medio ambiente

desbordadas, con lo cual existe un mayor riesgo de toxicidad. Mientras que el arseniato se excreta rápidamente en la orina y aparentemente no se acumula en los tejidos, el arsenito se acumula uniéndose a las proteínas tisulares en el hígado, músculos, pelo, uñas y piel y, sobre todo, en los leucocitos, con lo cual se producen alteraciones en varios sistemas enzimáticos, excretándose posteriormente a través de la bilis (Cervera, 1990).

Por otra parte, los compuestos organoarsenicales, monometilarsónico, dimetilarsínico y la arsenobetaína, se excretan tal como son ingeridos y no son retenidos por el organismo (Cervera, 1990).

La administración de 20 μg de As/g como trióxido de arsénico y de 41 μg de As/g de arseniato sódico causa el 50 % de mortalidad en ratas a las 96 h. Para alcanzar el mismo nivel de mortalidad en ratas son necesarias concentraciones de 1800 y 700 mg de As/g de ácido monometilarsónico y dimetilarsínico, respectivamente. Además hay que mencionar que el suministro de arsenobetaína y la arsenocolina a dosis elevadas no producen síntomas de toxicidad (Cervera, 1990).

En términos de contaminación de los alimentos, los arseniatos y los compuestos organoarsenicales son los que aparecen con mayor frecuencia y en concentraciones más altas. La

arsina, el compuesto más tóxico de arsénico, tiene muy poca significación en toxicología de alimentos (Cervera, 1990).

Los síntomas de envenenamiento por arsénico en el hombre pueden ser agudos o crónicos. Ambos producen alteraciones en el sistema respiratorio, gastrointestinal, cardiovascular y nervioso. Estos efectos pueden ser muy variables, reversibles, pueden desarrollar un cáncer y en caso agudo producir la muerte.

Pero el gran centro de atención actual, en la toxicología del arsénico mineral, se centra en sus potencialidades cancerígenas (Derache, 1990). Se sabe desde hace tiempo que la ingestión, a largo plazo, de agua de bebida rica en mineral arsénico (del orden de ppm) puede inducir cáncer de piel, principalmente en países de América del Sur, ricos en terrenos arseníferos (Argentina, Chile, México...) así como en Taiwán, donde una encuesta epidemiológica ha permitido mostrar que una dosis de aproximadamente 20 g de arsénico en total, repartida a lo largo de toda una vida, se traduce en una predominancia del cáncer de piel del orden del 6 % .

Más recientemente se ha detectado la acción cancerígena, en el pulmón, del anhídrido arsénico, en obreros expuestos a atmósferas de fábricas de fundición. Diversos estudios epidemiológicos permitirían establecer relaciones sensiblemente

5. El arsénico en el medio ambiente

lineales entre el riesgo de cáncer de pulmón y la exposición acumulativa en estos ambientes. Algunas incertidumbres, sin embargo, persisten, sobre la validez de este tipo de encuestas, básicamente sobre el hecho de que, en estos ambientes, el anhídrido arsénico siempre está asociado a otros contaminantes como por ejemplo el anhídrido sulfuroso.

Entre los minerales asociados al cáncer en el hombre, el arsénico es el único que no lo es en el animal de laboratorio (Cervera, 1990).

Todos estos datos sobre el poder cancerígeno del mineral arsénico parecen concordar con un carácter tóxico altamente acumulativo, que condiciona su toxicidad crónica.

Ocurre al contrario, con los clásicamente utilizados compuestos de arsénico orgánico (Derache, 1990); desde principio de siglo se emplearon como terapéuticos por tener la reputación de ser fácilmente eliminables y por lo tanto poco acumulativos. Entre ellos hay que citar: diversos derivados del arsénico pentavalente como son el arrhenal y el cacodilato (empleados como fortificantes); y un derivado trivalente como es el salvarsán, perteneciente a la serie de los arsenobencenos y que fue utilizado como antisifilítico hasta el uso de la penicilina.

En 1935 ya se conocía que la carne de las gambas rosas contenía una cantidad anormalmente elevada de arsénico (a menudo más de un centenar de miligramos por kilo), pero podía, sin embargo, constituir la ración proteica de la rata durante toda su vida sin ninguna manifestación de arsenicismo. Los autores de este descubrimiento, adivinaron ya entonces que este arsénico no acumulativo contenido en la carne de las gambas se encontraba probablemente en forma orgánica, y lo designaron como *shrimp arsenic* (Derache, 1990).

Fue necesario esperar hasta principios de la década de los setenta para poder confirmar analíticamente que en las algas y otros organismos acuáticos el arsénico se encuentra en forma de arsenolípidos y especialmente de arsenofosfolípidos. Este hecho implicaría que los peces y crustáceos parecen realizar el último paso de la biosíntesis de arsénico orgánico y la escuela australiana ha sido la primera en aislar la arsenobetaína de la carne de bogavante (Derache, 1990).

Posteriores trabajos (Derache, 1990) han mostrado que los pescados blancos contenían cantidades importantes de arsenobetaína, que podían exceder (en As) los cien miligramos por kilogramo. También han confirmado el carácter no acumulativo de esta forma de arsénico ya que, en voluntarios

5. El arsénico en el medio ambiente

humanos, observaron que más del 75 % se eliminaba en 5 días.

En los mamíferos también se ha descrito una transformación metabólica importante del arsénico inorgánico con eliminación en la orina de derivados mono y dimetilados del ácido arsénico.

En la actualidad podemos asegurar con cierta seguridad que el 58 % de la dosis inicial era excretado en la orina durante los cinco primeros días, del cual el 51 % correspondía al ácido dimetilarsénico, el 21 % al ácido monometilarsénico y el 27 % al arsénico inorgánico (Derache, 1990).

El mecanismo exacto de este tipo de metilación es aún poco conocido pero parece que, al contrario que el mercurio, requiere la S-adenosilmetionina, más que la metilcobalamina (Derache, 1990).

Todos los recientes trabajos muestran lo importante que resulta conocer la naturaleza de los metabolitos del arsénico inorgánico así como la de la arsenobetaína y al mismo tiempo poseer los medios analíticos para dosificarlos selectivamente.

Parece efectivamente evidente que una dosificación de arsénico urinario total, efectuada después de la mineralización,

en un obrero expuesto al anhídrido arsénico, pero al mismo tiempo consumidor de mariscos, no es significativa.

Estos nuevos conocimientos en la toxicología del arsénico empujaron a los analistas a poner a punto nuevas técnicas adaptadas a la discriminación de estas diversas formas de arsénico con metabolismos y toxicidades muy distintas.

Se ha de mencionar que la transformación de los compuestos minerales del arsénico, obtenidos tras mineralización, en arsina H_3As , por el hidrógeno nascente, es la base de todas las técnicas químicas de dosificación de arsénico. La espectrometría de absorción atómica implicaba en relación con estos métodos anteriores dos ventajas esenciales, su especificidad y su sensibilidad.

Otra posibilidad analítica nueva y ventajosa fue la utilización de borohidruros de sodio o de litio, en vez de nitrógeno nascente, para formar la arsina. Su liberación instantánea permite efectivamente recoger en un pequeño volumen, arrastrado por una corriente de gas inerte (argón o nitrógeno) la totalidad de la arsina en un tubo de atomización en cuarzo a $1000\text{ }^{\circ}C$, y alcanzar una sensibilidad del orden de algunos nanogramos en valor absoluto.

5. El arsénico en el medio ambiente

Además, esta formación instantánea de arsina permite aplicar directamente esta reacción de reducción a medios biológicos poco cargados en materia orgánica, como la orina.

La aplicación de este ensayo a la orina ha permitido sobre todo especificar las diferentes formas de arsénico existentes en la orina.

Mientras el arsénico mineral, correspondiente a la valencia 3 y 5 forma arsina H_3As , el ácido monometilarsónico se reduce a monometilarsina, y el ácido dimetialarsínico forma la dimetilarsina. Pero sobre todo, la enorme ventaja de esta técnica es que el arsénico cuaternario de la arsenobetaína y de la arsenocolina, consideradas como representativas del arsénico **alimentario** aportadas para el consumo de la carne de pescado y de crustáceos, no se reduce en las condiciones del ensayo y por lo tanto no se dosifica.

La separación selectiva de las diferentes arsinas liberadas puede realizarse condensándolas justo después de su liberación, en un tubo en forma de **U** sumergido en nitrógeno líquido, y sometiénolas, por recalentamiento progresivo del tubo, a una destilación fraccionada, que nos permitirá atomizarlas sucesivamente en función de sus pesos moleculares respectivos y dosificarlas en forma de picos separados (Derache, 1990).

En la actualidad se ha diseñado una técnica de dosificación directa, en la orina, del conjunto **arsénico mineral y sus metabolitos**. Esta técnica utiliza un generador de hidruros y un espectrofotómetro de absorción atómica. Las condiciones del ensayo han sido elegidas de manera que resulta fiable y rápida, de fácil aplicación en las determinaciones de rutina (Derache, 1990).

5.2. Legislación

En los últimos años se han publicados datos extraordinariamente divergentes acerca de la ingesta diaria de arsénico debido a la ausencia de técnicas selectivas para dosificar el arsénico en los alimentos, y especialmente para diferenciar el arsénico mineral de la arsenobetaína, que carece de significación tóxica, en la carne de pescado.

En bibliografía figuran datos que oscilan desde unos 15 μg a unos 900 mg para la estimación de la ingestión diaria de arsénico.

Idénticas dificultades han surgido a nivel de la reglamentación y de la fijación de una dosis diaria admisible, y no se resolverán mientras no se defina exactamente la naturaleza y el método de determinación de las diferentes formas de arsénico contenidas en la alimentación.

5. El arsénico en el medio ambiente

En 1950, la Sociedad de Expertos Químicos de Francia, que había creado una Comisión de Estudio de las sustancias extrañas en los alimentos, presidida por H. Cheftel, limitó a 0.5 ppm el contenido en arsénico de crustáceos y moluscos (Derache, 1990).

Valor que posteriormente se ha demostrado que se trataba de un valor límite irrisorio, demasiado bajo e inaplicable en la mayoría de los casos.

Posteriormente se fijó una dosis diaria admisible para el hombre adulto de 50 mg/kg. día, dosis que es perfectamente aceptable si se trata de arsenobetaína pero que parece demasiado elevada para el arsénico mineral (Derache, 1990).

Entre 1973 y 1978, el comité mixto FAO/OMS del Codex Alimentarius ha publicado listas de concentraciones máximas para determinados alimentos; para el arsénico, estos límites que variarían entre 0.1 y 1 mg/kg, sólo podrían aplicarse a los jugos de frutas, los productos cosméticos y las grasas.

En 1973, la Comisión Mixta FAO/WHO del Codex Alimentarius estableció el arsénico, junto al Cd, Cu, Fe, Pb, Hg, Sn y Zn, como elemento cuya presencia incontrolada en los alimentos puede ser considerada potencialmente contaminante desde el punto de vista toxicológico, fijando la máxima ingesta dia-

Arsénico en el sistema suelo-planta

Significado ambiental

ria tolerable, en 50 μg por kg de peso corporal. Esta misma comisión, rebajó posteriormente la máxima ingesta diaria tolerable de arsénico a 2 mg/kg, siendo el único elemento para el cual se ha modificado la ingesta propuesta en 1973. Este hecho le da especial relevancia a la potencialidad toxicológica del arsénico, y hace patente la necesidad de conocer los contenidos habituales de dicho elemento en los alimentos que constituyen nuestra dieta, para el establecimiento de las pautas sanitarias y nutricionales de la población.

Los efectos tóxicos del arsénico han llevado a la Comisión Mixta FAO/WHO del Codex Alimentarius a fijar la máxima ingesta tolerable de arsénico en 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de peso corporal. En consecuencia, numerosos países han establecido en sus legislaciones límites máximos para los contenidos de arsénico en los alimentos.

En España las Reglamentaciones Técnico-Sanitarias establecen valores máximos de arsénico en bebidas y algunos productos alimentarios.

Todas estas precisiones ilustran bien la evolución reciente de la toxicología del arsénico y la imposibilidad actual de sacar conclusiones definitivas.

5. El arsénico en el medio ambiente

Por el momento podemos precisar que la Directiva Europea del Consejo del 15 de julio de 1980, relativa a las aguas de consumo humano, ha fijado, para el arsénico, una concentración máxima de 50 $\mu\text{g/L}$.

5.3. Contenidos de arsénico en alimentos españoles

En algunos países, existe hoy en día un seguimiento sobre los niveles de arsénico en los alimentos. En Gran Bretaña, el Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación controla el nivel de elementos traza, y entre ellos el arsénico, en la dieta. Asimismo en Alemania Federal, se publican anualmente los contenidos de arsénico, cadmio, mercurio y plomo de los alimentos; y en los Estados Unidos de América, la Food and Drug Administration realiza estudios para la determinación de arsénico en los alimentos. Por otra parte, en Canadá, Japón y Alemania Federal se están llevando a cabo investigaciones muy avanzadas sobre la cuantificación de especies arsenicales en los alimentos.

Sin embargo, en España son muy pocos los estudios analíticos sistemáticos realizados sobre el tema. En la Tabla 6 se recoge la información publicada en nuestro país sobre los contenidos de arsénico en alimentos desde 1969 a 1989. Para cada producto se da el intervalo de valores, mínimo y

máximo, y el valor medio. Como puede verse en la tabla, el arsénico ha sido objeto de escasa atención y sólo se han publicado algunos datos sobre sus contenidos en alimentos de origen marino.

Hay que hacer notar que gran parte de los datos publicados no están avalados por metodologías analíticas suficientemente contrastadas y evaluadas, por lo que debido a su dudosa fiabilidad analítica, hay que tomarlos con cierta reserva. A este respecto, recientemente se ha desarrollado una metodología para evaluar la calidad de los datos publicados, con objeto de que puedan ser considerados por los nutricionistas y toxicólogos como datos fiables. En dicho estudio se elabora un código de confianza en función de cinco parámetros: 1) número de muestras, 2) método analítico, 3) tratamiento de la muestra, 4) plan de muestreo y 5) determinación del límite de detección, precisión y exactitud. Cuando el código de confianza es adecuado, los datos se pueden considerar fiables. No obstante, cada alimento es básicamente una matriz química diferente y, por lo tanto, un método de análisis para un tipo de alimento puede no ser válido para otro, siendo necesario desarrollar metodologías analíticas específicas para cada matriz (Cervera, 1990).

5. El arsénico en el medio ambiente

Tabla 6.- Contenido de As en alimentos españoles (Cervera, 1990).

| Autor | Producto | Intervalo | Media |
|-----------------------------|------------------------|------------------|--------------|
| Esquerra y Martín, 1978 | Conservas de: | | |
| | – Anchoas | < 0.1 - 37.9 | 1.8 |
| | – Atún, bonito | < 0.1 - 289.1 | 2.5 |
| | – Sardina | < 0.1 - 223.5 | 1.28 |
| | – Mejillones | < 0.1 - 47.8 | 0.28 |
| | – Calamares, pulpos | < 0.1 - 9.8 | 1.84 |
| Sánchez Sáez et al., 1981 | Pescado | 0.3 - 8.5 | 2.0 |
| | Conservas de: | | |
| | – Pescado | 0.08 - 10.8 | 1.8 |
| | – Moluscos | 0.3 - 8.8 | 2.2 |
| Santos Díaz et al., 1982 | Conservas de: | | |
| | – Bivalvos | 0.2 - 10.0 | 2.8 |
| | – Cefalópodos | 0.2 - 35.0 | 4.0 |
| López-Artíguez et al., 1989 | Almejas | 3.6 - 4.82 | 4.00 |
| | Berberechos | 1.36 - 1.89 | 1.56 |
| | Ostras | 1.18 - 2.07 | 1.51 |

5.4. Ciclo del arsénico

En los últimos años, y probablemente debido al espectacular auge que ha experimentado el sentimiento ecologista, se han propuesto diferentes ciclos para el arsénico, bien para ecosistemas aislados o bien para sistemas globales. Pero

antes de pasar a considerar un ciclo estimativo global, parece conveniente el estudio de las magnitudes de los diferentes flujos de transferencia de arsénico a lo largo y ancho de la superficie terrestre.

En la Tabla 7 (Mackenzie et al., 1979), se aprecia como para el arsénico, las emisiones naturales son menores que las emisiones de carácter antropogénico (la proporción entre las emisiones industriales y el contenido natural del elemento en la atmósfera es menor que la unidad).

El arsénico es lanzado a la atmósfera en cantidades significativas desde plantas generadoras de energía por quemado de carbón; siendo estas emisiones en estado gaseoso debidas a los bajos puntos de ebullición que presenta el arsénico y sus derivados. Por tanto, también se producirá este tipo de fenómeno en procesos de carácter vulcanístico y en el quemado de vegetación. A temperatura ambiente el arsénico se libera a la atmósfera como compuestos volátiles, producto de la metilación biológica. Las entradas estimadas en la atmósfera procedentes de actividades industriales, $780 \cdot 10^8$ g/año, son elevadas si las comparamos con los procedentes de la minería, $460 \cdot 10^8$ g/año o con el arsénico contenido en el polvo volcánico o continental, 2810^8 g/año.

5. El arsénico en el medio ambiente

Tabla 7.- Flujos de arsénico relacionados con el ciclo global del elemento. Todos los flujos se expresan como 10⁸ g/año. (Mackenzie et al., 1979).

| Elemento | Minería | Emisiones | | Emisiones Antropogénicas (E _a) | Contenido naturales (E _n) | ríos | E/E _n |
|----------|---------|-----------|--------|--|---------------------------------------|------|------------------|
| | | Polvo | | | | | |
| As | 460 | 28 | 780 | 2900 | 3000 | 0.3 | |
| Hg | 89 | 0.4 | 110 | 410 | 50 | 0.3 | |
| Zn | 58000 | 360 | 8400 | 10000 | 25000 | 0.8 | |
| Cu | 71000 | 190 | 2600 | 2600 | 11000 | 1.0 | |
| Fe | 600000 | 280000 | 110000 | 49000 | 9900000 | 2.2 | |

Mackenzie et al. (1979) propusieron un ciclo biogeoquímico global (Figura 3) para describir el papel del arsénico en cada uno de los ecosistemas fundamentales así como los flujos que entre ellos se establecen, basándose en la recopilación y evaluación de multitud de datos procedentes de muy diversas fuentes.

En medios reductores como son los sedimentos, el arseniato es reducido a arsenito y éste mediante metilación y oxidación es transformado en compuestos tales como los ácidos metil y dimetilarsónico (Figura 4). Diversos microorganismos como hongos, bacterias y levaduras, transforman estos ácidos anteriores en derivados metilados de la arsina, trimetilarsina o dimetilarsina, que pueden emitirse a la atmósfera. Según Mackenzie et al. (1979) $210 \cdot 10^8$ gramos de arsénico se pierden anualmente en la atmósfera desde la superficie terrestre debido a estos procesos.

El arsénico comercial se obtiene por recuperación y purificación de gases ricos en el elemento, procedentes de los procesos de extracción y fundición de minerales de cobre, zinc y plomo. La cantidad finalmente recuperada representa únicamente un pequeño porcentaje del contenido total de arsénico en estos minerales. De forma que una gran fracción del elemento no recuperado se deja escapar a la atmósfera,

5. El arsénico en el medio ambiente

Figura 3.- Ciclo global biogeoquímico del arsénico. Las reservas de cada compartimento y los flujos entre los compartimentos, se expresan como 10^8 g y 10^8 g/año, respectivamente (Mackenzie et al., 1979).

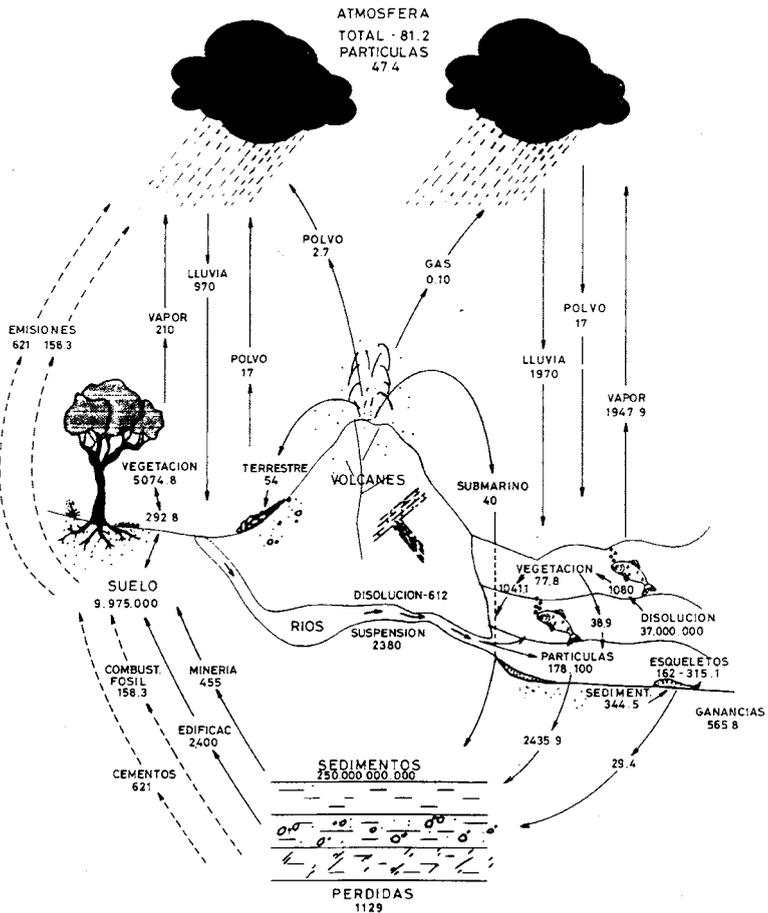
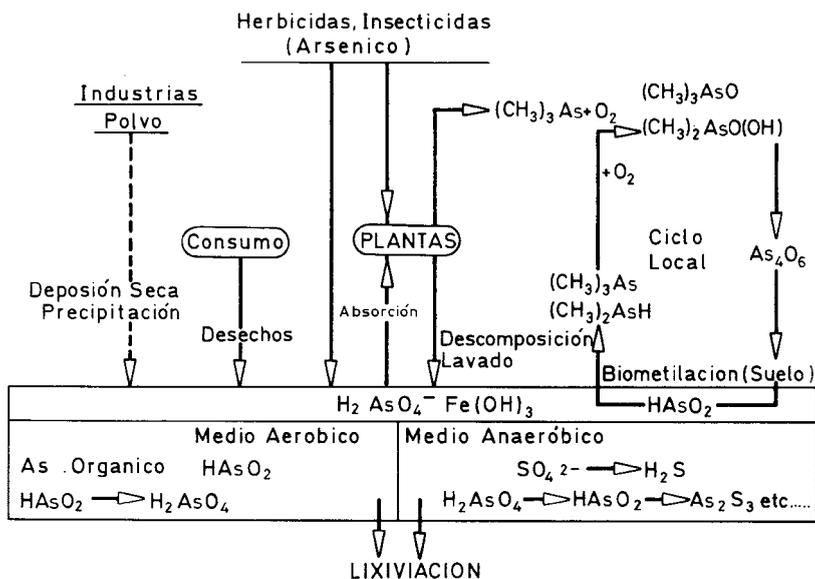


Figura 4.- Ciclo local aire-suelo para el arsénico (WHO, 1981).



suponiendo $455 \cdot 10^8$ g/año. Mientras que la emisión debida al tratamiento y procesamiento de minerales sulfurados representa $600 \cdot 10^8$ g/año.

5.4.1. Actualización de este ciclo de carácter estático

La actividad humana ha modificado el ciclo global para el arsénico (Figura 3), produciendo pérdidas de As de los sedimentos, $1129 \cdot 10^8$ g/año, y enriqueciendo los suelos, $660 \cdot 10^8$ g/año y los océanos, $566 \cdot 10^8$ g/año.

5. El arsénico en el medio ambiente

La atmósfera se considera como un compartimento en régimen estacionario, es decir, sin pérdidas ni ganancias de arsénico. Este hecho se justifica si pensamos en el hecho de que las formas volátiles de As emitidas a la atmósfera son rápida y totalmente disueltas en el agua de lluvia y eliminadas cuando esta se precipita sobre la superficie terrestre. El tiempo de residencia de estos compuestos en la atmósfera es de 10 días, aproximadamente el mismo espacio temporal que permanece el agua en este compartimento.

En la actualidad, existe un elevado flujo de arsénico desde los ríos hacia los océanos como consecuencia de la fuerte erosión y degradación que está sufriendo la superficie continental. Gran cantidad del contaminante se transporta como material en suspensión, y una vez se alcanza el océano se incorporan a los sedimentos oceánicos, aunque una parte del arsénico puede incorporarse al agua.

En la Tabla 8 (Mackenzie et al., 1979) se recogen los tiempos de residencia estimados para el arsénico en distintos compartimentos o ecosistemas individuales. En ella se observa como el tiempo de residencia del elemento contaminante en la vegetación terrestre y oceánica es similar al del carbono orgánico en estos mismos compartimentos, de modo que no se dan acumulaciones significativas de arsénico en la vege-

Arsénico en el sistema suelo-planta

Significado ambiental

Tabla 8.- Tiempos de residencia (años) del arsénico en diversos ecosistemas o compartimentos (Mackenzie et al., 1979).

| Compartimento | Arsénico | Selenio | Mercurio |
|-----------------------------|-----------------|----------------|-----------------|
| <i>Sedimentos</i> | 99.800.000 | 93.500.00 | 90.800.000 |
| <i>Océano (disolución)</i> | 9.400 | 2.200 | 880 |
| <i>Suelo</i> | 2.400 | 4.600 | 280 |
| <i>Vegetación Terrestre</i> | 17 | 17 | 22 |
| <i>Vegetación Oceánica</i> | 0,07 | 0,07 | 0,12 |
| <i>Atmósfera (Total)</i> | 0,03 | 0,03 | 0,1 |

tación, aunque algún organismo vegetal en particular pueda acumular puntualmente el contaminante.

Por último indicar que aunque la actividad humana ha desplazado del equilibrio el ciclo global estacionario descrito con anterioridad para el arsénico, y debido a que los tiempos de residencia del contaminante en los suelos, océanos y sedimentos son enormes si los comparamos con el espacio temporal ocupado por la vida humana, la posibilidad de una acumulación de arsénico en alguno de estos ecosistemas hasta niveles tóxicos está totalmente injustificada, aunque es cierto que puede ocasionar problemas puntuales a tener en cuenta.

6. Determinación de arsénico

6.1. Introducción

Como anteriormente hemos indicado en el capítulo dedicado al estudio del arsénico en el medio ambiente, los últimos trabajos de investigación dedicados a la toxicología de alimentos y a su repercusión en la salud humana, han demostrado lo importante que resulta conocer la naturaleza de los distintos metabolitos del arsénico, ya sean éstos orgánicos o inorgánicos y lo indispensable de poseer métodos analíticos adecuados para dosificarlos selectivamente. Debido, probablemente a esta necesidad, esta línea de investigación ha experimentado avances espectaculares que permiten que en la actualidad dispongamos de muy diversas técnicas o métodos instrumentales para la cuantificación del arsénico: técnicas de espectrometría de absorción-emisión atómica, de absorción molecular, de fluorescencia

atómica y de rayos X, la activación neutrónica-espectrometría y los métodos electrométricos.

De todas ellas y aunque a continuación vamos a describir adecuadamente las principales, la de mayor popularidad (presenta dos ventajas importantísimas, su especificidad y su sensibilidad), es la de la espectrometría de absorción atómica (AAS), que ha experimentado en los últimos años un avance extraordinario, habiendo perfeccionado los métodos que utilizan la generación de hidruros junto a la absorción-emisión atómica (H-AAS, H-ICP-AES), los métodos electrotérmicos con cámara de grafito (ET-AAS), y por último la espectrometría de plasma acoplado por inducción (ICP-AES).

6.1.1. Arsénico Total

Uno de los métodos más comúnmente utilizados para la determinación del arsénico total es el método de Gutzeit (Vogel, 1955).

El método clásico para la determinación de As a niveles de 1 a 100 µg es el espectrofotométrico, usando complejos de arsina con dietilditiocarbamato de plata (SDDC) (WHO, 1981). El arsénico es reducido a arsina por zinc granular en ácido clorhídrico o por borohidruro sódico. La arsina obtenida reacciona con el SDDC empleando como disolvente piridina

6. Determinación de arsénico

y de esta forma se obtiene un complejo de color rojo, cuya absorbancia se determina a 533 nm.

Existe en bibliografía un gran número de trabajos acerca del uso del método del SDDC y frecuentemente se elige como método estándar de análisis. Aunque también existen diversos trabajos en los que la piridina se sustituye por L-eritro-2-(metilamina)-1-fenilpropano-1-ol en cloroformo (WHO, 1981).

El ión arseniato reacciona con el molibdato amónico formando un complejo, que en su forma reducida presenta un color azul. Su límite de detección es de 0.1 µg, bajo condiciones favorables. Una adaptación de este método se usa para determinar las cantidades de arseniato, arsenito y fosfato existentes en agua de mar (WHO, 1981).

6.6.2. Compuestos específicos de arsénico

Bajas concentraciones de arsénico inorgánico, As (III) y As (V), pueden determinarse en agua marina usando el método anteriormente citado del azul de molibdeno.

El arsénico (III) y (V) se extraen mediante el empleo del tolueno de las soluciones acuosas acidificadas que los contienen. La separación de la forma pentavalente de la trivalente se realiza teniendo en cuenta el pH y una reducción selectiva

de las especies con borohidruro sódico. Los arsenicales orgánicos y los compuestos metilados de arsénico se reducen siguiendo las pautas indicadas en la Tabla 9. Donde podemos apreciar como al tamponar un medio a pH 4, se produce la reducción del As(V), y a pH 1.5 todos los compuestos se reducen. Los compuestos metilados obtenidos de esta forma se pueden recoger en una pequeña “trampa” y ser separados y detectados de forma individual. Este método ha sido utilizado entre otros casos, en el estudio de orina humana (WHO, 1981).

Existen otras técnicas para la determinación específica de diversos compuestos, pero parece que son menos utilizadas. Entre ellas destacan la detección mediante una cromatografía de gas de las arsinas recogidas en tolueno (se utiliza un detector de plasma estimulado por microondas); reacciones electroquímicas del ácido dimetilarsínico y de la trimetilarsina; la conversión del ácido dimetilarsínico en su correspondiente yoduro, el cual puede determinarse mediante cromatografía de gases (WHO, 1981).

Indicar que durante los últimos años se han realizado enormes esfuerzos para avanzar en la determinación de los distintos compuestos orgánicos de arsénico que pudieran encontrarse los organismos marinos; habiéndose detectado

6. Determinación de arsénico

Tabla 9.- Reacciones de reducción de compuestos inorgánicos y orgánicos de arsénico (WHO, 1981).

| Compuesto | pK_{a1} | pH | Producto |
|--|-----------|-------|--|
| HAsO ₂ | 9.23 | < 7 | AsH ₃ |
| H ₃ AsO ₄ | 2.20 | > 4.0 | sin reacción |
| (CH ₃ AsO(OH) ₂) | 4.1 | 1.5 | AsH ₃ |
| | | > 5.0 | reacción débil |
| | | 1.5 | CH ₃ AsH ₂ |
| ((CH ₃) ₂ AsO(OH)) | 6.2 | 1.5 | (CH ₃) ₂ AsH |
| (CH ₃) ₃ AsO | – | 1.5 | (CH ₃) ₃ As |
| (C ₆ H ₅ AsO(OH) ₂) | – | 1.5 | C ₆ H ₅ AsH ₂ |
| p-H ₂ N-C ₆ H ₄ AsO(OH) | – | 1.5 | H ₃ ⁺ N C ₆ H ₄ AsH ₂ |

la presencia de arsenobetaina en langosta y de diferentes arsenofosfolípidos en algas.

A continuación vamos a describir los aspectos más importantes las técnicas espectrofotométricas, aunque para mayor información sobre ellas se puede consultar la bibliografía que se facilita en el correspondiente apartado.

6.2. Espectrofotometría de absorción atómica con generación de hidruros

La primera técnica utilizada fue la espectrometría de absorción atómica con llama (F-AAS), que hizo que procedimientos

que hasta ese momento eran tediosos se convirtiesen en procesos de rutina. Sin embargo, diversos elementos, como el arsénico (longitud de onda extrema, 193.7 nm), presentaban límites de detección excesivamente altos si se introducían directamente en la llama.

Debido a esta limitación es prácticamente obligatorio recurrir a técnicas más sensibles, tal es el caso de la espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros (H-AAS). Recordemos que la base en la que se fundamenta esta técnica es la transformación de los compuestos minerales del arsénico, obtenidos tras la correspondiente mineralización, en su hidruro covalente o arsina (H_3As), por medio del hidrógeno nascente (Derache, 1990).

El proceso global podría resumirse en las siguientes etapas, las disoluciones acuosas problema se acidifican y se tratan con un agente reductor, con lo que se obtiene el correspondiente hidruro covalente volátil. Este compuesto es arrastrado por un gas inerte (argón o nitrógeno, generalmente), desde el frasco reactor al interior de los diferentes sistemas de atomización, donde el hidruro se descompone en átomos metálicos gaseosos, que pueden ser cuantificados mediante el empleo de AAS o AES.

6. Determinación de arsénico

A continuación vamos a detallar algunas de las etapas de mayor interés del proceso global anterior.

Métodos de reducción: Como ya hemos indicado al describir el método de Gutzeit, el primer agente reductor utilizado para realizar la conversión del elemento en su correspondiente hidruro es el sistema metal-ácido (zinc granular-ácido clorhídrico), aunque también es posible la utilización del ácido sulfúrico. El principal inconveniente que presenta este tipo de reducción es la gran cantidad de tiempo que se requiere para completar el proceso, y por tanto, por la dificultad que este hecho conlleva a la hora de automatizar este tipo de determinaciones.

Un hito importante en el desarrollo de esta técnica se estableció cuando el agente reductor metal-ácido fue sustituido por el sistema reductor tetrahidrobórato (III) sódico-ácido, ya que con esta sustitución se mejoró en aspectos tan importantes como el rendimiento y el tiempo de reacción. La concentración de este compuesto recomendada por la famosa marca de aparatos analíticos Perkin Elmer es del 3 % de (NaBH_4) en 1 % de NaOH, aunque según Cervera (1990), ésta varía ampliamente dentro del intervalo de 0.5 a 10 % (p/v).

Métodos de atomización: Entre otros se pueden nombrar, la llama aire-acetileno, la llama gas inerte-hidrógeno-aire forzado, los tubos de cuarzo y tubos de grafito.

Estado de oxidación del arsénico: Debido a que la generación de la arsina es mucho más cómoda y sensible a partir de la forma trivalente que de la pentavalente, la reducción del As (V) a As (III) será un paso previo imprescindible a la formación de la arsina. El producto utilizado para este paso es el yoduro potásico. Según los trabajos de Cervera (1990) que posteriormente fueron confirmados por nuestros estudios (Carbonell, 1992; Burló et al., 1992a,b), es suficiente el empleo de 1 mL de yoduro potásico al 2 %, dejando transcurrir un tiempo de reacción mínimo de 5 minutos.

Concentración de ácido: Como ya hemos dicho con anterioridad, se pueden emplear tanto el ácido clorhídrico como el sulfúrico para la reducción del arsénico (V); aunque, normalmente se emplea el primero de ellos. En nuestros trabajos (Carbonell, 1992; Burló et al., 1992a,b), la concentración del ácido a emplear se mostró como un factor crucial a la hora de la determinación del arsénico, por ello y guiados por la recomendación establecida por Perkin Elmer en su manual de Condiciones estándar para la determinación de arsénico, donde se indica que el disolvente a utilizar debe ser una diso-

6. Determinación de arsénico

lución de HCl 1.5 %, pasamos a ensayar con niveles similares al indicado. La conclusión a la que se llegó es que se debe de trabajar con una concentración final de ácido clorhídrico de 0.6 N (rangos de linealidad y lecturas máximas).

Puesta en disolución de la muestra: Los procedimientos utilizados para la puesta en disolución de la muestra son los usualmente utilizados: mineralización por vía seca, mineralización por vía húmeda y ataques ácidos a presión. La única diferencia la establece la volatilidad del elemento (As), que puede conllevar pérdidas importantes.

Por este motivo es necesario que al utilizar la mineralización por vía seca se utilice un agente de incineración que evite las ya mencionadas pérdidas por volatilización y que facilite la mineralización. Los productos utilizados con tal fin son el nitrato magnésico, $Mg(NO_3)_2$ y el óxido magnésico MgO , o mezclas de ambos.

En lo referente a la mineralización por vía húmeda, la mezcla más utilizada es la formada por ácido nítrico-ácido perclórico-ácido sulfúrico. Aunque debido al cuidadoso manejo que requiere el ácido perclórico algunos investigadores prefieren prescindir de él.

En la actualidad, diversos investigadores entre los que nos encontramos, trabajan con ataques ácidos a presión en hornos microondas; proceso que economiza gran cantidad de tiempo y evita pérdidas debidas a la volatilización del elemento. Las mezclas más empleadas son las formadas por ácido nítrico y agua oxigenada o bien por ácido nítrico-agua oxigenada-ácido perclórico.

Si bien en principio se optó por la mineralización por vía húmeda en la actualidad se tiende a retornar a los procesos por vía seca con uso de un agente de incineración (permite economizar tiempo y fundamentalmente no requiere la presencia continuada del controlador), así como al empleo de técnicas de ataque ácidos a presión con microondas.

6.3. Espectrofotometría de absorción atómica con cámara de grafito

Los primeros trabajos publicados sobre esta técnica surgen, en la década de los setenta, ante los resultados negativos que se obtenían en la determinación mediante espectrofotometría de absorción de llama de diversos elementos Mo, As, etc. Como principal ventaja presenta una elevada sensibilidad y fundamentalmente permite la utilización de micromuestras,

6. Determinación de arsénico

es decir, se necesitan cantidades muy reducidas de muestra (10-20 μL).

De forma general, podríamos resumir las etapas de que consta esta técnica en cuatro etapas o fases:

1.- Fase de secado: en ella se evapora el disolvente en el que se encuentra contenida la muestra.

2.- Fase de calcinación: se eleva la temperatura con el fin de eliminar los residuos de la matriz (etapa fundamental).

3.- Fase de atomización: se producen átomos libres del elemento a determinar, es equivalente al efecto que la llama consigue o produce sobre las muestras a estudiar en la espectrofotometría de absorción atómica en llama.

4.- Fase de limpieza: se elimina la muestra sobrante.

Las principales limitaciones de esta técnica vienen dadas por la dificultad que en ciertas ocasiones conlleva la eliminación de las interferencias espectrales, químicas, de absorción de fondo y los efectos de matriz. Estas dificultades se ven resaltadas o amplificadas en el caso del arsénico, pues este elemento presenta una longitud de onda de 193.7 nm (ultravioleta lejano), que es una zona limítrofe y muy proclive a las interferencias, por ello este elemento se considera tradicionalmente como difícil de determinar mediante esta técnica y tra-

dicionalmente se prefiere la espectrofotometría de absorción atómica con generación de hidruros. Aunque en los últimos años, están produciéndose grandes avances que permiten que el arsénico ya se pueda determinar por esta técnica sin que sean necesarias etapas previas de concentración.

Evidentemente y como consecuencia de las limitaciones anteriores, es imprescindible el uso de un corrector de fondo (existencia de diversos compuestos que absorben a una longitud de onda próxima a la del arsénico, y que por tanto comportarán una sobreestimación en la cuantificación del elemento), bien se trate de un corrector de fondo continuo (Arco de Deuterio), o bien de un corrector con efecto Zeeman.

Recientemente se ha producido un espectacular avance en la aplicación de esta metodología debido a la introducción del concepto Stabilized Temperature Platform Furnace (STPF). Tecnología que implica la atomización de la muestra en una plataforma del tipo L'Vov, el empleo de un modificador de matriz, la utilización del máximo poder de calentamiento y la interrupción del flujo de gas durante la etapa de atomización.

6. Determinación de arsénico

6.4. Espectrometría de emisión atómica con plasma generado por inducción

Según indica Cervera (1990), la espectrometría de emisión atómica ha experimentado un fuerte impulso con el desarrollo de las fuentes de plasma generado por inducción (ICP). Esta técnica presenta importantes ventajas, tales como:

- Bajos límites de detección y buena precisión.
- Amplio intervalo de calibración.
- Interferencias químicas casi inexistentes debido a las elevadas temperaturas que se alcanzan en la antorcha.
- Posibilidad de análisis multielemental.

Pero como es evidente, también existen ciertas dificultades:

- Interferencias de carácter físico (problemas de nebulización, transporte y desolvatación).
- Interferencias espectrales. Se trata del inconveniente más importante y por ello se requiere un control cuidadoso de los interferentes.

El arsénico al ser determinado directamente mediante esta técnica presenta un relativamente alto límite de detección instrumental. Este hecho ha conducido al acoplamiento de la generación de hidruros a la espectrometría de emisión atómi-

ca con plasma generado por inducción (ICP-AES). Con esta asociación se ha conseguido reducir el límite de detección unas diez veces.

La puesta en disolución de las muestras, generalmente, se ciñe al empleo de la mineralización por vía húmeda con diferentes mezclas ácidas (nítrico, perclórico, sulfúrico) y agua oxigenada.

Es necesario mencionar como punto y final de este apartado, que la ICP-AES es probablemente la técnica que presenta una mejor perspectiva de futuro en cuanto a su utilización en la determinación de arsénico, pero evidentemente sin olvidar la AAS con generación de hidruros.

7. Bibliografía

7. Bibliografía

- ACHILLI, M.; BARBAN, R.; ZUCCHI, B. y MARTINOTTI, W. 1991. "Elemental analysis of solid environmental samples by low temperature plasma ashing and microwave acid digestion". *Water, Air and Pollution*. 57-58: 495-503.
- ASHER, C.J. y REAY, P.F. 1979. "Arsenic uptake by barley seedlings". *Aust. J. Plant Physiol.* 6: 459-66.
- ATKINSON, R.J.; HINGSTON, E.J.; POSNER, A.M. y QUIRK, J.P. 1970. "Elovich equation for the kinetics of isotope exchange reactions at the solid-liquid interfaces". *Nature*. 226: 148-149.
- BARROW, N.J. 1989. "Testing a mechanistic model.IX. Competition between anions for sorption by soil". *Journal of Soil Science*. 40: 415-425.
- BENCKO, V. y SYMON, K. 1977. "Health aspects of burning coal with a high arsenic content". *Environ. Res.* 13: 378-85.
- BISHOP, R.F. y CHISHOLM, D. 1962. "Arsenic accumulation in Annapolis Valley orchard soils". *Canadian Journal of Soil Science*. 42: 77-80.

Arsénico en el sistema suelo-planta

Significado ambiental

- BLATT, C.R. 1990. "Effect of arsenic and molybdenum on plant response of cauliflower (*Brassica oleracea*) grown in sand culture". *Plant Nutrition - physiology and applications*. 303-306.
- BOHN, H.L. 1976. "Arsenic Eh - pH diagram and comparisons to the soil chemistry of phosphorus". *Soil Sci.* 121: 125-7.
- BOUWER, H. e IDELOVITCH, E. 1987. "Quality requirements for irrigation with sewage water". *Journal of Irrigation and Drainage Engineering*. 113, 4: 516-535.
- BOUWER, H. y RICE, R.C. 1984. "Renovation of wastewater at the 23rd Avenué rapid infiltration project". *Journal water Pollution Control Federation*. 56, 1: 76-83.
- BOYD, G.E.; SCHUBERT, J. y ADAMSON, A.W. 1947. "The exchange adsorption of ions form aqueous solutions by organic zeolites. I. Ion exchange equilibria". *J. Am. Chem. Soc.* 69: 2818-2829.
- BOYER, J.M. y CHAPRA, S.C. 1991. "Fate of environmental pollutants". *Research Journal WPCF*. 63, 4: 607-619.
- BRAMAN, R.S. 1975. "Arsenic in the environment". In: *Arsenical Pesticides* (E.A. Woolson (ed)). American Society Symposium. Vol. 7. American Chemical Society. Washington. 108-23.
- BURLO, F.; CARBONELL, A. y MATAIX, J. 1992a. "Efectos del As en el comportamiento vegetal de *Lycopersicum esculentum* Mill. Relación del As en hojas y frutos con parámetros físicos". *Actas del IV Simposio Nacional de Nutrición Mineral de las Plantas*. Alicante, Mayo de 1992. I: 109-117.

7. Bibliografía

- BURLO, F.; CARBONELL, A. y MATAIX, J. 1992b. "Efectos del As en el comportamiento vegetal de *Lycopersicum esculentum* Mill. Relación del As en hojas y frutos con parámetros físicos". *Suelo y Planta*. 2: 641-650.
- CARBONELL, A. 1992. "Absorción y distribución de arsénico en *Lycopersicum esculentum* Mill. Efectos nutricionales y morfológicos". Tesis de Licenciatura, Universidad de Alicante. Alicante.
- CARBONELL, A.; BURLO, F. y MATAIX, J. 1993. "Adsorción de As en un suelo alcalino". *Actas del XII Congreso Latinoamericano de la Ciencia del Suelo*. I: 204-213. Salamanca (España).
- CERVERA, M.L. 1990. "Desarrollo, evaluación y aplicación de metodologías analíticas mediante técnicas de espectroscopía atómica para la determinación de arsénico en alimentos elaborados". Tesis Doctoral, Universidad de Valencia. Valencia.
- CHIEN, S.H. y CLAYTON, W.R. 1980. "Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils". *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44: 265-268.
- CLEMENTS, H.F. y MUNSON, J. 1947. "Arsenic toxicity studies in soil and culture solution". *Pac. Sci.* 1: 151-171.
- COOPER, H.P.; PAGEN, W.R.; HALL, E.F.; ALBERT, W.B.; ROGERS, W.B. y RILEY, J.A. 1932. "Soils differ markedly in their response to additions of calcium arsenate South Carolina". *Agro. Exp. Sta.* 45 th Ann. Rep. 23-7.

- CRECELIUS, E.A.; JOHNSON, C.J. y HOFER, G.C. 1974. "Contamination of soils near a copper smelter by arsenic, antimony and lead". *Water Air Soil Pollut.* 3: 337-42.
- CREGER, T.L. y PERVEA, F.J. 1992. "Lead and Arsenic in Two Apricot Cultivars and in Gala Apples Grown on Lead Arsenate-Contaminated Soils". *HortScience.* 27, 12: 1277-1278.
- DAVENPORT, J.R. y PERVEA, F.J. 1991. "Phosphate Fertilizers Influence Leaching of Lead and Arsenic in a Soil Contaminated with Lead Arsenate". *Water, Air and Pollution.* 57-58: 101-110.
- DAVIS, A.; RUBY, M.V. y BERGSTROM, P.D. 1992. "Bioavailability of Arsenic and Lead in Soils from the Butte, Montana, Mining District". *Environmental Science & Technology.* 26: 461-468.
- DERACHE, R. 1990. "Toxicología y seguridad de los alimentos". Ediciones Omega. Barcelona.
- DEUEL, L.E. y SWOBODA, A.R. 1972. "Arsenic solubility in a reduced environment". *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36: 276-8.
- DICKENS, R. y HILTBOLD, A.E. 1967. "Movement and persistence of methanearsonates in soil". *Weeds.* 15: 299-304.
- DIXON, M. y WEBB, E.C. 1958. "Enzymes". Academic Press. New York.
- DUDAS, M. 1986. "Accumulation of native arsenic in acid sulphate soils in Alberta". *J. Soil Sci.* 67: 317-331.

7. Bibliografía

- ELKHATIB, E.A.; BENNETT, O.L. y WRIGHT, R.J. 1981. "Arsenite sorption and desorption in soils". Soil Science Society of America Journal. 48, 5: 1025-1030.
- ELKHATIB, E.A.; BENNETT, O.L. y WRIGHT, R.J. 1984. "Kinetics of arsenite sorption in soils". Soil Science Society of America Journal. 48, 4: 758-762.
- EVERETT, C.S. 1962. "Effect of phosphorous on the phytotoxicity of tricalcium arsenate as manifested by bluegrass and crabgrass". Cited by Woolson et al. 1973.
- FAVA, A. y EYRING, H. 1956. "Equilibrium and kinetics of detergent adsorption a generalized equilibration Theory". Phys. Chem. 60: 890-898.
- FERGUSON, J.F. y GAVIS, J. 1972. "A review of the arsenic cycle in natural waters". Water Res. 6: 1259-1274.
- FIGUEROA, L. 1981. "Hidroarsenicismo en los habitantes de la Quebrada de Camarones". Revista Arica. 8: 185-204.
- FIGUEROA, T.; CISTERNAS, L.; GODOY, M. y SANTELICES, M. 1990. "Especiación del contenido arsenical en los ríos Lluta y Camarones". Arica-Chile. III Congreso Boliviano de Química. Memorias. 31-38.
- FISCHER, E. y KOSZORUS, L. 1992. "Sublethal effects, accumulation capacities and elimination rates of As, Hg and Se in the manure worm, Eisenia fetida (Oligochaeta, Lumbricidae)". Pedobiologia. 36: 172-178.

- FORDHAM, A.W. y NORRISH, K. 1983. "The nature of soil particles particularly those reacting with arsenate in a series of chemically treated samples". J. Soil Res. 21: 455-477.
- FOWLER, B.A. 1977. "Toxicology of environmental arsenic". In: Toxicology of Trace Elements. (R.A., Goyer; M.A., Mahlman (eds)), Halsted, London. 79-122.
- FREESE, D.; van der ZEE, S.E.A.T.M. y van RIEMSDIJK, W.H. 1992. "Comparison of different models for phosphate sorption as a function of the iron and aluminium oxides of soils". Journal of Soil Science. 43: 729-738.
- FREUNDLICH, H. 1926. "Colloid and capillary translated for the third". German edition by H. Stafford. Hatfield Methaen. Co. Ltd. London.
- FROST, R.R. y GRIFFIN, R.A. 1977. "Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clay minerals". Soil Sci. Soc. Am. J. 41: 53-57.
- FURR, A.K.; KELLY, W.C.; BACHE, C.A.; GUTENMANN, W.H. y LISK, D.J. 1976. "Multi-elemental uptake by vegetables and millet grown in pots on fly ash amended soil". J. Agric. Fd. Chem. 24: 885-888.
- GARNER, W.; HONEYCUTT, R.C. y NIGG, H.N. 1986. "Evaluation of pesticides in ground water". ACS Symposium Series. 315: 1-13.
- GILES, C.H.; SMITH, D. y HUITSON, A. 1974. "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical". J. Colloid and Interface Sci. 47: 755-765.

7. Bibliografía

- GILES, C.H.; MACEWAN, T.H.; NAKHWA, S.N. y SMITH, D. 1960. "Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanism and in measurement of specific surface areas of solids". J. Chem. Soc. p. 3976-3993.
- GOLDBERG, S. y GLAUBIG, R.A. 1988. "Anion sorption on a calcareous, Montmorillonitic Soil-Arsenic". Soil Science Society of America Journal. 52, 5: 1297-1300.
- GRANT, C. y DOBBS, A.J. 1977. "The growth and metal content of plants grown in a soil contaminated by a copper/chrome/arsenic wood preservative". Environ. Pollut. 14: 213-226.
- GRIFFIN, R.A. y AU, A.K. 1977. "Lead adsorption by montmorillonite using a competitive Langmuir equation". Soil Sci. Soc. Am. J. 41: 880-882.
- GRÖNGRÖFT, A.; MAASS, B.; FRANKE, S. y MIEHLICH, G. 1988. "Groundwater quality in the region of contaminated sludge disposal sites-analytical results and their significance for monitoring programs". Kluwer academic publishers. 2: 1379-1388.
- GRUEBEL, K.A.; DAVIS, J.A. y LECKIE, J.O. 1988. "The feasibility of using sequential extraction techniques for arsenic and selenium in soil and sediments". Soil Science Society of America Journal. 52, 2: 390-397.
- HAAN, S. 1978. "Yield and mineral composition of grass grown on soils treated with sewage sludge". 7th Gen. Meeting Eur. Grass L. Federatin, Gent. pp. 9.33-9.40.

- HAAN, F.A.M. y RIEMSDIJK, W.H. 1985. "Behaviour of inorganic contaminants in soil. Contaminated soil". Martinus Nijhoff Publishers. 19-32.
- HARPER, M. y HASWELL, S.J. 1988. "A comparison of copper, lead and arsenic extraction from polluted and unpolluted soils". Environmental Technology Letters. 9, 11: 1271-1280.
- HARTER, R.D. y BAKER, D.E. 1977. "Applications and misapplications of the Langmuir equation to soil adsorption phenomena". Soil Sci. Soc. Am. J. 41: 1077-1080.
- HARTER, R.D. y SMITH, 1981. "Langmuir equation and alternate methods of studying adsorption reactions in soils". In: Chemistry in the soil environment. Ed. American Soc. Agronomy, Soil Sci. Soc. Am.
- HASWELL, S.; O'NEILL, P. y BANCROFT, K. 1985. "Arsenic speciation in soil-pore waters from mineralized and unmineralized areas of South- West England". Talanta. 32, 1: 69-72.
- HESS, R. E. y BLANCHAR, R.W. 1976. "Arsenic stability in contaminated soil". Soil Science of America Journal. 40, 6: 847-852.
- HESS, R.E. y BLANCHAR, R.W. 1977. "Dissolution of arsenic from waterlogged and aerated soil". Soil Science of America Journal. 41, 5: 861-865.
- HILTBOLD, A.E. 1975. "Behaviour of organoarsenicals in plants and soils". pp 53-69. In: Arsenical Pesticides (E.A. Woolson(ed.)). American Chemical Society Symposium, Vol. 7, ACS, Washington, D.C.

7. Bibliografía

- HILTBOLD, A.E.; HAJEK, B.F. y BUCHANAN, G.A. 1974. "Distribution of arsenic in soil profiles after repeated applications of MSMA". *Weed Science*. 22, 3: 272-275.
- HUANG, Y.Q. y WAI, C.M. 1986. "Extraction of arsenic from soil digest with dithiocarbamates for ICP-AES analysis". *Soil Sci. Plant Anal.* 17, 2: 125-133.
- HUTCHINSON, T.C. y KUJA, A. 1979. "Selection and the use of multiple-metal tolerant native grasses for re-vegetation of mine tailings". In: *Int. Conf. Management and Control of Heavy Metals in the Environment* (R., Perry (chairman)). C.E.P. Consultants, Edinburg. pp 191-197.
- ISENSEE, A. R.; JONES, G. E. y TURNER, B. C. 1971. "Root absorption and translocation of picloram by oats and soybeans". *Weed Sci.* 19: 727-731.
- JACOBS, L.W.; KEENEY, D.R. y WALSH, L.M. 1970. "Arsenic residue toxicity to vegetable crops grown on plainfield sand". *Agron. J.* 62: 588-91.
- JERVIS, R.E. y TIEFENBACH, B. 1979. "Arsenic accumulation in gold smelter workers and nearby residents". In: *Nuclear Activation Techniques in the Life Sciences 1978*, International Atomic Energy Agency, Vienna. 627-42.
- JOHNSON, L.R. y HILTBOLD, A.E. 1969. "Arsenic content of soil and crops following use of methanearsonate herbicides". *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 33: 279-82.

JOHNSON, C.A. y THORNTON, I. 1987. "Hydrological and chemical factors controlling the concentrations of Fe, Cu, Zn and As in a river system contaminated by acid mine drainage". *Wat. Res.* 21, 3: 359-365.

JUÁREZ SANZ, M. 1985. "Retención del quelante EDTA (ác. etilendiaminotetraacético) por distintos componentes del suelo". Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid. Madrid.

KENNETH, W.W. y GLADNEY, E.S. 1991. "Determination of arsenic, antimony, tungsten and molybdenum in silicate materials by epithermal neutron activation and inorganic ion exchange". *Analytica Chimica Acta.* 251: 297-303.

KUO, S. y LOTSE, E.G. 1973. "Kinetics of phosphate adsorption and desorption by hematite and gibbsite". *Soil Sci.* 116: 400-406

LAINZ, K.E.; SHIEH, G.M. y WAI, C.M. 1992. "Simultaneous Determination of Arsenic and Antimony Species in Environmental Samples using Bis(trifluoroethyl)dithiocarbamate Chelation and Supercritical Fluid Chromatography". *Journal of Chromatographic Science.* 30: 120-123.

LANCASTER, R.J.; COUP, M.R. y HUGUES, J.W. 1971. "Toxicity of arsenic present in Lakeweed". *N. Z. Vet. J.* 19: 14-5.

LANGMUIR, T. 1918. "The adsorption of gases on plain surfaces of glass, mica and platinum". *J. Am. Chem. Soc.* 40: 1361-1403.

7. Bibliografía

- LEPP, N.W.(ed.). 1981. "Effect of heavy metals pollution on plants. Vol. 1. Effects of trace metal on plant fuction". Applied Science Publishers. London and New Yersey.
- LEVANDER, O. 1977. "Nutritional factors in relation to heavy metal toxicants". Federation Proceedings. 36, 5: 1683-87.
- LIEBIG, G.F. Jr. 1966. "Arsenic". Chapter II: Diagnostic Criteria for Plants and Soils. Chapman, H.D. (ed). Univ. Calif. Div. Agri. Sci. Berkeley. pp 13-23.
- LIM, M.Y. 1979. "Trace elements from coal combustion-atmospheric emissions".Report No. ICTIS/TROS, International Energy Agency, Coal Research, London.
- LOW, M.J. 1960. "Kinetics of chemisorption of gases on solid". Chem. Rev. 60: 267-312.
- LUND, U. y FOBIAN, A. 1991. "Pollution of two soils by arsenic, chromium and copper, Denmark". Geoderma. 49: 83-103.
- MACKENZIE, F.T.; LANTZY, R.J. y PATERSON, V. 1979. "Global trace metal cycles and predictions". J. Intern. Assoc. Math. Geol. 11: 99-142.
- MANFUL, G.A.; VERLOO, M. y SPIEGELEER, F. 1989. "Arsenate sorption by soils in relation to pH ans selected anions". Pedologie. 1: 55-68.
- MASSCHELEYN, P.H.; DELAUNE, R.D. y PATRICK, W.H. Jr. 1991. "Effect of Redox Potential and pH on Arsenic Speciation and

A. A. Carbonell Barrachina - F. M. Burló Carbonell - J. J. Mataix Beneyto
Arsénico en el sistema suelo-planta
Significado ambiental

Solubility in a Contaminated Soil". Environ. Sci. Technol. 25, 8: 1414-1419.

MEHARG, A.A. y MACNAIR, M.R. 1990. "An altered phosphate uptake system in arsenate tolerant *Holcus lanatus* L.". New Phytol. 116: 29-35.

MEHARG, A.A. y MACNAIR, M.R. 1991. "Uptake, accumulation and translocation of arsenate tolerant and non tolerant *Holcus lanatus* L.". New Phytol. 117: 225-231.

MEHRA, H.C. y FRANKENBERGER, W.T. 1988. "Single-Column Ion Chromatography: IV. Determination of Arsenate in Soils". Soil Science Society of America Journal. 52, 6: 1603-1606.

MELCHIOR, S. y MIEHLICH, G. 1989. "Field studies on the hydrological performance of multilayered landfill caps". Third International Conference on New Frontiers for Hazardous Waste Management.

MENTASTI, E.; NICOLOTTI, A.; PORTA, V. y SARZANINI, C. 1989. "Comparison of Different Pre-concentration Methods for the Determination of Trace Levels of Arsenic, Cadmium, Copper, Mercury, Lead and Selenium". Analyst. 114: 1113-1117.

MERRY, R.; 1987. "Tolerance of plant to heavy metals". Martinus Nijhoff Publishers. 165-171.

MERRY, R.H.; TILLER, K.G. y ALSTON, A. M. 1983. "Accumulation of copper, Lead and Arsenic in some Australian Orchard Soils". Aust. J. Soil Res. 21: 549-561.

7. Bibliografía

- MIEHLICH, G.; MELCHIOR, S.; GRÖNGRÖFT, A. y MAASS, B. 1988. "Risk assessment for groundwater contamination from planned harbour-sludges disposal site". Kluwer academic publishers. 2: 1417-1425.
- MIMINISTERIO DE AGRICULTURA, PESCA Y ALIMENTACION. 1988. "Los parásitos de la vid.Estrategia de lucha". Ediciones Mundi-Prensa. Madrid.
- MISRA, S.G. y TIWARI, R.C. 1963. "Studies on arsenite-arsenate system-adsorption of arsenate". Soil Sci. Plant Nut. 9: 216-219.
- MOILLIET, J.L.; COLLIE, B. and BLACK, N. 1961. "Surface activity". Van Nostrand Co. New York.
- MURALI, V. y AYLMOORE, L.A.G. 1983. "Competitive adsorption during solute transport in soils: 1. Mathematical models". Soil Science and Plant Nutrition. 135, 3: 143-150.
- N.A.S. 1977. "Medical and biologic effects of environmental pollutants: Arsenic". Washington, D.C., National Academy of Sciences.
- NAVARRO, J. 1988. "Efecto de la salinidad (sulfato sódico) sobre la evolución nutriente y metabolismo en plantas de tomate (*Lycopersicum esculentum* Mill) cv. Muchamiel. Tesis de Licenciatura, Universidad de Alicante. Alicante.
- NIC KORTE, M.S. 1991. "Naturally Occurring Arsenic in Groundwaters of the Midwestern United States". Environ. Geol. Water Sci. 18: 137-141.

- NIC KORTE, M.S. y QUINTUS FERNANDO, Ph.D. 1991. "A Review of Arsenic (III) in Groundwater". *Critical Reviews in Environmental Control*. 21, 1: 1-39.
- NIEUWENJUIZE, J.; POLEY-VOS, C.H.; van der AKKER, A.H. y van DELFT, W. 1991. "Comparison of Microwave and Conventional Extraction Techniques for the Determination of Metals in Soil, Sediment and Sludge Samples by Atomic Spectrometry". *Analyst*. 116: 347-351.
- NYE, J.C.; WUKASCH, R.F.; WHUTTAKER, K.F. y KAZIMIER, H.A. 1984. "Collection and treatment of rinsewater from pesticide application equipment". *ACS Symposium series*. 80, 2108: 1-11.
- OCHIAI, E. 1985. "Química Bioinorgánica del medio ambiente" pp 472-479. In: *Química Bioinorgánica*. Editorial Reverté. Barcelona.
- ODANAKA, Y.; TSUCHIYA, N.; MATANO, N. y GOTO, S. 1985a. "Metabolic fate of the arsenical fungicide ammonium iron methanearsonate in soil". *J. Pesticide Sci.* 10: 681-689.
- ODANAKA, Y.; TSUCHIYA, N.; MATANO, N. y GOTO, S. 1985b. "Characterization of arsenic metabolites in rice plant treated with DSMA (disodium methanearsonate)". *J. Agric. Food Chem.* 33: 757-763.
- ODANAKA, Y.; TSUCHIYA, N.; MATANO, N. y GOTO, S. 1985c. "Metabolic fate of the arsenical fungicide, ferric methanearsonate in soil". *J. Pesticide Soil.* 10: 31-39.

7. Bibliografía

- OLSON, O.E.; SISSON, L. y MOXON, A.L. 1940. "Absorption of selenium and arsenic by plants from soils under natural conditions". *Soil Sci.* 50: 115-18.
- ORWICK, P.L.; SCHRIEBER, M.M. y HODGES, T.K. 1976. "Adsorption and efflux of chloro-s-triazines by *Setaria* roots". *Weed Res.* 16: 139-144.
- O'TOOLE, J.J.; CLARK, R.G.; MALABY, K.L. y TRANGER, D.L. 1971. "Environmental trace element survey at a heavy metals refining site". ANS Meeting, University of Missouri, Columbia.
- PERYEA, F.J. 1991. "Phosphate-Induced Release of Arsenic from Soils Contaminated with Lead Arsenate". *Soil Science Society of America Journal.* 55, 5: 1301-1306.
- PIERCE M.L. y MOORE, C.B. 1980. "Adsorption of arsenite on amorphous iron hydroxide from dilute aqueous solution". *Environ. Sci. Technol.* 14: 214-216.
- PORTER, E.K. y PETERSON, P.J. 1975. "Arsenic accumulation by plants on mine waste (United Kingdom)". *Sci. Tot. Environ.* 4: 365-71.
- PORTER, E.K. y PETERSON, P.J. 1977a. "Arsenic tolerance in grasses growing in mine waste". *Environ. Pollut.* 14: 255-67.
- PORTER, E.K. y PETERSON, P.J. 1977b. "Biogeochemistry of arsenic on polluted sites in S. W. England". *Trace Subst. Environ. Hlth.* 11: 89-99.

- RAGAINI, R.C.; RALSTON, H.R. y ROBERTS, N.. 1977. "Environmental trace metal contamination in Kellogg, Idaho, near a lead smelting complex". *Environ. Sci. Technol.* 11: 773-81.
- REAY, P.F. 1972. "The accumulation of arsenic from arsenic rich natural waters by aquatic plants". *J. Appl. Ecol.* 9: 557-65.
- REED, J.F. y STURGIS, M.B. 1936. "Toxicity from arsenic compounds to rice on flooded soils". *J. Am. Soc. Agron.* 28: 432-6.
- RICHARD, E.P.; HURST, H.R. y WAUCHOPE, R.D. 1981. "Effects of Simulated MSMA Drift Rice (*Oryza sativa*) Growth and Yield". *Weed Science.* 29, 3: 303-308.
- ROSEHART, R.G. y LEE, J.Y. 1973. "The effects of arsenic on the growth of white spruce seedlings". *Water Air Soil Pollut.* 2: 439-43.
- ROY, W.R.; HASSETT, J.J. y GRIFFIN, R.A. 1986a. "Competitive coefficients for the adsorption of arsenate, molybdate, and phosphate mixtures by soils". *Soil Science Society of America Journal.* 50, 5: 1176-1182.
- ROY, W.R.; HASSETT, J.J. y GRIFFIN, R.A. 1986b. "Competitive interactions and molybdate on arsenate adsorption". *Soil Science.* 142, 4: 203-210.
- ROY, W.R.; HASSETT, J.J. y GRIFFIN, R.A. 1989. "Quasy-thermodynamics basis of competitive adsorption coefficients for anionic mixtures in soils". *Journal of Soil Science.* 40: 9-15.

7. Bibliografía

- RUMBERG, C.B.; ENGEL, R.E. y MEGGITT, W.F. 1960. "Effect of phosphorus concentration on the absorption of arsenate by oats from nutrient solution". *Agron. J.* 52: 452-3.
- SACHS, R.M. y MICHAELS, J.L. 1971. "Comparative phytotoxicity among four arsenical herbicides". *Weed Science.* 19: 558-564.
- SADIQ, M.; ZAIDI, Z.H. y MIAN, A.A. 1983. "Environmental behaviour of arsenic in soils:theoretical". *Water, Air and Soil Pollution.* 20: 369-377.
- SAKATA, M. 1987. "Relationship between adsorption of arsenic (III) and boron by soil and soil properties". *Environ. Sci. Technol.* 21: 1126-1130.
- SANDBERG, G.R. y ALLEN, I.K. 1975. "A proposed arsenic cycle in a agronomic ecosystem". pp 124-147. In: *Arsenical Pesticides.* (Woolson, E.A., (ed)), American Chemical Society Symposium Vol. 7, American Chemical Society, Washington.
- SHAYAN, A. y DAVEY, B.G. 1978. "A universal dimensionless phosphate adsorption isotherm for soil". *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42: 878-882.
- SIEGRIST, R.L. y JENSSEN, P.D. 1990. "Evaluation of sampling method effects on volatile organic compound measurements in contaminated soils". *Environmental Science and Technology.* 24: 1387-1392.

- SMITH, A.N.; POSNER, A.M. y QUIRK, J.P. 1977. "A model describing the kinetics of dissolution of hydroxapatite". J. Colloid Interface Sci. 62: 475-494.
- SONDEREGGER, J.L. y OHGUCHI, T. 1988. "Irrigation related arsenic contamination of a Thin, alluvial aquifer, Madison River Valley, Montana, USA". Environ. Geol. Water Sci. 11, 2: 153-161.
- SONDEREGGER, J.L.; SHOLES, B.R. y OHGUCHI, T. 1989. "Arsenic contamination of aquifers caused by irrigation with diluted geothermal water". Headwaters hydrology. American Water Resources association. 685-694.
- SPEER, H.L. 1973. "The effect of arsenate and other inhibitors on early events during the germination of lettuce seeds (*Lactuca sativa* L.)". Plant Physiol. 52: 129-133.
- SPOSITO, G. 1984. "The Surface Chemistry of Soils". Oxford University Press, New York. Clarendon Press Oxford. New York.
- STEWART, J. y SMITH, E.S. 1922. "Some relations of arsenic to plant growth: II." Soil Sci. 14: 119-26.
- SWAINE, D.J. 1977. "Trace elements in coal". Trace Subst. Environ. Hlth. 11: 539-50.
- TAMMES, P.M. y DE LINT, M.M. 1969. "Leaching of arsenic from soil". Neth. J. Agric. Sci. 17: 128-32.
- THANABALASINGHAM, P. y PICKERING, W.F. 1986. "Arsenic sorption by humic acids". Environmental Pollution (Series B). 12: 233-246.

7. Bibliografía

- TEMPLE, P.J.; LINZON, S.N. y CHAI, B.L. 1977. "Contamination of vegetation and soil by arsenic emissions from secondary lead smelters". *Environ. Pollut.* 12: 311-20.
- VOGEL, A.E. 1955. "A text-book of macro and semimacro qualitative inorganic analysis". 4th ed, London. Longmans.
- WALSH, L.M. y KEENEY, D.R. 1975. "Behaviour and phytotoxicity of inorganics arsenicals in soil". pp 35-52. In: *Arsenical Pesticides* (E.A. Woolson(ed)). American Chemical Society Symposium Vol 7. American Chemical Society. Washington.
- WALSH, L.M.; SUMMER, M.E. y KEENEY, D.R. 1977 "Occurrence and distribution of arsenic in soils and plants". *Environ. Health Perspect.* 19: 67-71.
- WANGEN, L.E. y JONES, M.M. 1984. "The attenuation of chemical elements in acidic leachates from coal mineral wastes by soils". *Environ. Geol. Water Sci.* 6, 3: 161-170.
- WARREN, C.J. y DUDAS, M.J. 1991a. "Acidification adjacent to an elemental sulfur stockpile: I. Mineral weathering". *Can. J. Soil Sci.* 72: 113-126.
- WARREN, C.J. y DUDAS, M.J. 1991b. "Acidification adjacent to an elemental sulfur stockpile: II. Trace element redistribution". *Can. J. Soil Sci.* 72: 127-134.
- WAUCHOPE, R.D. 1975. "Fixation of arsenical herbicides, phosphate, and arsenate in alluvial soils". *J. Environ. Qual.* 4, 3: 355-358.

- WAUCHOPE, R.D. 1976. "Acid dissociation constant of arsenic acid, methylarsonic acid (MAA), dimethylarsinic (Cacodylic acid), and N-(Phosphonomethyl)glycine-(Glyphosate)". *Agricultural and Food Chemistry*. 24, 4: 717-721.
- WAUCHOPE, R.D. 1983. "Uptake, translocation and phytotoxicity of arsenic in plants". pp 348-374. In: *Arsenic: Industrial, Biomedical, Environmental Perspectives* (Lederer y Fensterheim (ed.)). Arsenic Symposium, Gaithersburg, Maryland. Van Nostrand Reinhold Company. New York, N.Y.
- WAUCHOPE, R.D. y McDOWELL, L.L. 1984. "Adsorption of phosphate, arsenate, methanearsonate, and cacodylate by lake and stream sediments: comparisons with soils". *J. Environ. Qual.* 13, 3: 499-504.
- WAUCHOPE, R.D. y MCWHORTER, C.G. 1977. "Arsenic residues in soybean seed from simulated MSMA spray drift". *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 17, 2: 165-167.
- WAUCHOPE, R.D.; RICHARD, E.P. y HURST, H.R. 1982. "Effects of simulated MSMA drift on rice (*Oryza sativa*). II. Arsenic residues in foliage and grain and relationships between arsenic residues, rice toxicity symptoms and yields". *Weed Science*. 30: 405-410.
- WAUCHOPE, R.D. y STREET, J.E. 1987. "Fate of a water-soluble herbicide spray on foliage. Part I. Spray efficiency: Measurement of initial deposition and absorption". *Pest. Sci.* 19: 243-252.

7. Bibliografía

- WAUCHOPE, R.D. y STREET, J.E. 1987. "Fate of a water-soluble herbicide spray on foliage. Part II. Absorption and dissipation of foliar MSMA. Deposits: Mathematical Modelling". *Pest. Sci.* 19: 253-263.
- WAUCHOPE, R.D. y YAMAMOTO, M. 1980. "Extraction, speciation and analysis of arsenic and arsenical herbicides in runoff: Evaluation of simple methods at the ppb level". *Journal of Environmental Quality.* 9, 4: 597-601.
- WEBB, J.L. 1966. "Enzymes and Metabolic Inhibitor, III". Academic Press. New York, N.Y.
- WELLS, J.M. y RICHARDSON, D.H. 1985. "Anion accumulation by the moss *Hylocomium splendens*: uptake and competition studies involving arsenate, selenate, selenite, phosphate, sulphate and sulphite". *New Phytol.* 101: 571-583.
- WILD, H. 1974. "Geobotanical anomalies in Rhodesia. 4. The vegetation of arsenical soils". *Kirkia.* 9: 243-64.
- WILD, A. 1988. "Russell's. Soil Conditions and Plant Growth". Ed. Longman Scientific and Technical. New York.
- WILKE, B.M. 1987. "Arsenate adsorption and effects of arsenate pollution on microbial activity of different types of humus soils". *Z. Pflanzenernähr.* 150: 273-278.
- WOLF, B. 1971. "The determination of Boron in soil extracts, plants materials, compost manures and nutrient solution". *Soil Sci. and Plant Analysis.* 2, 5: 363-374.

- WOOLSON, E.A. 1972. "Effects of fertiliser materials and combinations on the phytotoxicity, availability and content of arsenic in corn". J. Sci. Fd. Agric. 23: 1477-81.
- WOOLSON, E.A. 1973a. "Arsenic phytotoxicity and uptake in six vegetable crops". Weeds Sci. 21: 524-7.
- WOOLSON, E.A. 1973b. "Persistence and reactions of ¹⁴C-cacodylic acid in soils". Environ. Sci. Technol. 7: 47-50.
- WOOLSON, E.A. (ed) 1975a. "Arsenical Pesticides". American Chemical Society Symposium Vol. 7, American Chemical Society, Washington.
- WOOLSON, E.A. 1975b. "Bioaccumulation of arsenicals". ACS Symposium series. Arsenical Pesticides. 7: 97-107.
- WOOLSON, E.A. 1977a. "Fate of arsenicals in different environmental substrates". Environmental Health Perspectives. 19: 73-81.
- WOOLSON, E.A. 1977b. "Generation of alkylarsines from soil". Weeds Sci. 25: 412-416.
- WOOLSON, E.A.; AXLEY, J.H. y KEARNEY, P.C. 1971b. "Correlation between available soil arsenic, estimated by six methods and response to corn (*Zea mays* L.)". Soil Sci. Soc. Am. Proc. 35: 101-105.
- WOOLSON, E.A.; AXLEY, J.H. y KEARNEY, P.C. 1971a. "The chemistry and phytotoxicity of arsenic in soils. I. Contaminated field soils". Soil Sci. Soc. Am. Proc. 35: 938-43.

7. Bibliografía

- WOOLSON, E.A.; AXLEY, J.H. y KEARNEY, P.C. 1973. "The chemistry and phytotoxicity of arsenic in soils. II. Effects of time and phosphorus". Soil Sci. Soc. Am. Proc. 37: 254-9.
- WOOLSON, E.A. y KEARNEY, P.C. 1973. "Persistence and reactions of ¹⁴C-cacodylic acid in soils". Environ. Sci. Technol. 7: 47-50.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. 1981."Arsenic". Environmental Health Criteria 18, Geneva. Finland.
- ZAHN, M.T. y SEILER, K.P. 1992. "Fields studies on the migration of arsenic and cadmium in a carbonate gravel aquifer near Munich (Germany)". Journal of Hydrology. 133: 201-214.
- ZARCINAS, B.A.; SPOUNCER, L.R.; NORRISH, K.; MERRY, R.H. y CLAYTON, P.M. 1989. "Acid dissolution of contaminated soil for the determination of As, Cd, Cu, Fe, Pb, Sb and Zn by inductively coupled plasma spectrometry". CSIRO Australia: Division of Soils Divisional Report N° 101.