

CONCENTRACIÓN TOTAL Y ESPECIACIÓN DE METALES PESADOS EN BIOSÓLIDOS DE ORIGEN URBANO

Eduardo GONZÁLEZ FLORES¹, Mario Alberto TORNERO CAMPANTE^{2,3},
Yolanda ÁNGELES CRUZ¹ y Noemí BONILLA Y FERNÁNDEZ³

¹ Laboratorio de Ingeniería Ambiental - Instituto Tecnológico de Puebla. Avenida Tecnológico No. 420 Puebla, Pue., México. C.P. 72220. Correo electrónico: egonz1962@yahoo.com.mx

² Colegio de Postgraduados - Campus Puebla. km 125.5 Carretera Federal México-Puebla, Santiago Momoxpan, San Pedro Cholula, Pue., México, C.P. 72760

³ Departamento de Agroecología y Ambiente, Instituto de Ciencias - Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Av. 14 Sur 6301. Col. Jardines de San Manuel. C.U., C.P. 72570, Puebla, Pue.

(Recibido enero 2007, aceptado agosto 2008)

Palabras clave: concentración total, especiación, metales pesados, biosólidos, extracción secuencial.

RESUMEN

El análisis de metales pesados es una actividad importante cuando se quiere valorar el potencial riesgo ambiental y de salud asociado con la utilización de biosólidos en suelos agrícolas. Sin embargo, es ampliamente aceptado que la determinación del contenido total no da una valoración apropiada del impacto ambiental causado. Por lo tanto, es necesario realizar estudios de especiación para obtener información más detallada sobre su biodisponibilidad. Este estudio se llevó a cabo con muestras de lodos residuales producidos en una planta de tratamiento de aguas residuales ubicada en la ciudad de Puebla (México). Estos biosólidos son utilizados para enmendar suelos agrícolas. La especiación de metales pesados (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) se realizó usando un procedimiento de extracción secuencial. El objetivo fue determinar las concentraciones en las fracciones biodisponibles. Se obtuvieron las concentraciones totales de metales pesados por medio de una digestión ácida en sistema cerrado y fueron determinadas por espectrofotometría de absorción atómica. Las concentraciones totales fueron más bajas que los niveles máximos permisibles establecidos por la legislación mexicana. Los metales pesados están asociados principalmente a la fracción mineral y a la materia orgánica y consecuentemente muestran muy baja biodisponibilidad.

Key words: total concentration, speciation, heavy metals, biosolids, sequential extraction

ABSTRACT

The analysis of heavy metals is a very important task to assess the potential environmental and health risk associated with biosolids deposition in agricultural soil. However, it is widely accepted that determination of total concentration of heavy metals does not give an accurate estimation of the potential environmental impact. So, it is necessary to apply speciation studies to obtain suitable information about their bioavailability. This study was carried out on sewage sludge samples collected in a municipal wastewater treatment plant, located in Puebla City (México). They are used for amendment

agricultural soil. The speciation of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) was made using a sequential extraction procedure. The aim was to determine their concentration in bioavailability fractions. It was got the total concentration of heavy metals using acid digestion in a closed system and was determined with atomic absorption spectrometry. The total concentrations of heavy metals were lower than that established by Mexican legislation. The heavy metals are mainly associated with the mineral fraction and organic matter and consequently they show low bioavailability.

INTRODUCCIÓN

El problema de la acumulación de residuos sólidos generados por las plantas de tratamiento de aguas residuales es un problema ambiental que cada día cobra mayor relevancia en México. La NOM-004-SEMARNAT-2002 (SEMARNAT 2002), establece en el punto 3.5, que los lodos residuales que han sido estabilizados por algún proceso se denominan biosólidos. En la ciudad de Puebla, que es la capital del estado del mismo nombre y que se encuentra ubicado en la región central de México, existen cuatro plantas de tratamiento de aguas residuales municipales, de las cuales sólo dos producen biosólidos con un volumen anual aproximado de 70,000 m³.

Una de las alternativas para la disposición final de los biosólidos es su utilización como mejoradores de suelos agrícolas, debido a que son una fuente importante de nutrientes para los cultivos por su contenido de materia orgánica, macronutrientes como el N, P y K y algunos micronutrientes como Cu y Zn (Azevedo *et al.* 2003). Los biosólidos producidos en las dos plantas de tratamiento de aguas residuales de la ciudad de Puebla son depositados en suelos agrícolas de comunidades rurales ubicadas en la periferia. Sin embargo esta práctica puede crear problemas de contaminación por la presencia de elementos potencialmente tóxicos presentes en los biosólidos, los cuales pueden ser movilizados hacia la solución del suelo, estar en posición de ser absorbidos por las plantas o ser lixiviados hacia los mantos acuíferos afectando los suministros de agua potable para los seres humanos (Álvarez *et al.* 2002). Los metales pesados pueden ingresar a las redes tróficas por los mecanismos mencionados y ocasionar en primera instancia bioacumulación y una posterior biomagnificación a través de los niveles tróficos superiores.

Determinar el contenido total de metales pesados en biosólidos que son destinados a uso agrícola es importante por el riesgo existente de que se acumulen en el suelo. Sin embargo la concentración total del metal se encuentra repartida en distintas fracciones o especies químicas. Por lo tanto la medición del

contenido total es un criterio insuficiente para evaluar el verdadero riesgo, debido a que la movilidad de los metales pesados y su biodisponibilidad para las plantas depende de la especie química en la que se encuentren asociados (Scancar *et al.* 2000).

La importancia del estudio de las fracciones o especies químicas en las cuales se encuentran los metales pesados en los biosólidos, radica en que se establece su nivel de biodisponibilidad dependiendo de la estabilidad de cada especie química en condiciones ambientales. Cuando un metal se encuentra enlazado débilmente a una especie química, su índice de disponibilidad es alto porque el metal puede ser solubilizado con ligeros cambios en las condiciones ambientales del suelo, como una reducción del pH o del potencial redox (Alloway 1990).

Cuando los metales se encuentran unidos fuertemente a la especie química su estabilidad es muy alta y para que se conviertan a formas solubles se necesitarían condiciones ambientales muy drásticas, que normalmente no ocurren en la naturaleza. Si la mayor concentración de los metales se encuentra en esta fracción, indica una muy baja biodisponibilidad y en consecuencia el peligro de toxicidad se reduce. Esta información sólo es posible obtenerla con un estudio de especiación (Pérez-Cid *et al.* 1999).

La especiación química ha sido definida, en forma general, como el proceso de identificación y cuantificación de las formas químicas de un mismo elemento en una muestra dada (Hlavay *et al.* 2004). Para realizar la especiación química, comúnmente se emplea un procedimiento de extracción, simple o secuencial. En este trabajo se utilizó la extracción secuencial. En esta técnica, diferentes extractantes químicos son aplicados secuencialmente a una misma muestra de biosólidos y cada etapa muestra condiciones más drásticas de extracción con respecto a la anterior.

Durante los últimos 25 años se han desarrollado una gran variedad de métodos de extracción. Algunos han sido muy utilizados. Sin embargo, el amplio rango de procedimientos usados, hace que los resultados obtenidos en diferentes estudios sean difícilmente comparables por las condiciones de operación tan

variables de cada método (Filgueiras *et al.* 2002). Ante esta problemática, la Comunidad Europea a través del Community Bureau of Reference (BCR), que a partir del año 2002 se denomina Standard Measurement and Testing Program (SM&TP), comenzó un programa para armonizar la metodología usada en procedimientos de extracción secuencial para determinar metales pesados en suelos y sedimentos. Este procedimiento (que se sigue conociendo como método BCR) ha sido aplicado exitosamente a una gran variedad de matrices sólidas incluyendo biosólidos. En este estudio se aplicó el procedimiento de extracción secuencial propuesto por el BCR para extraer las especies químicas de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn, a muestras de biosólidos de origen urbano que son destinados a uso agrícola. El esquema de extracción secuencial BCR (SES BCR, por sus siglas en inglés) divide el contenido total del metal en estudio, presente en una muestra, en tres fracciones, las cuales se liberan mediante una secuencia de extracción en orden de movilidad y peligrosidad decreciente. Aunque el protocolo de este esquema no contempla la fracción residual en virtud de que esta es extremadamente estable y que no representa peligro de movilización de metales pesados, se recomienda determinarla a efecto de hacer una revisión interna del método (Rauret *et al.* 2000).

Las tres fracciones, denominadas fracción soluble en ácido, fracción reducible y fracción oxidable, se liberan por extracción secuencial en condiciones operativas bien definidas utilizando sucesivamente ácido acético, clorhidrato de hidroxilamina y peróxido de hidrógeno (Tokalioglu *et al.* 2000).

Las fracciones consideradas en el esquema BCR, son las siguientes:

Fracción intercambiable. Metales en disolución, unidos a carbonatos e intercambiables. Se extraen los metales intercambiables y solubles en medio ácido, incluyendo los metales adsorbidos. Estos metales son liberados a través de un intercambio iónico, mediante un extractante ácido como el ácido acético.

Fracción reducible. Metales ligados a oxihidróxidos de hierro y manganeso. Se liberan los metales unidos a óxidos de fierro y manganeso, inestables bajo condiciones reductoras (los óxidos se disuelven y se liberan las trazas de metal adsorbidas).

Fracción oxidable. Metales unidos a materia orgánica y sulfuros. Degradación de la materia orgánica bajo condiciones oxidantes, liberando los metales solubles enlazados a ésta o a sulfuros.

Fracción residual. Metales unidos a minerales primarios como los silicatos.

El propósito de este trabajo fue determinar las

concentraciones totales de los metales pesados Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en las muestras de biosólidos, así como evaluar su mayor o menor biodisponibilidad al conocer sus concentraciones en las diferentes especies químicas establecidas por el procedimiento de extracción secuencial BCR.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras de biosólidos fueron recolectadas en una planta de tratamiento de aguas residuales municipales localizada en la ciudad de Puebla en la cual se estabilizan los lodos residuales por medio de una digestión anaerobia a una temperatura de 30-40 °C y con un tiempo de retención de 30 días. Se muestreó un día por semana, durante 5 semanas consecutivas entre los meses de noviembre y diciembre y se tomaron 5 muestras compuestas de biosólidos estabilizados y deshidratados. Las muestras compuestas se formaron con 5 muestras simples de aproximadamente 4 kg cada una, las cuales fueron tomadas con una diferencia de una hora el día del muestreo, con lo que se procuró que fueran representativas de la producción diaria de biosólidos de la planta. Las muestras compuestas de aproximadamente 20 kg, fueron colocadas en bolsas de polietileno para su traslado al laboratorio.

Para homogeneizar las muestras compuestas de biosólidos de aproximadamente 20 kg, se empleó el método del cuarteo establecido en la NOM-004-SEMARNAT-2002 (SEMARNAT 2002) en su anexo II, punto 2.2. Se aplicó el cuarteo hasta que la muestra tuvo un peso aproximado de 4 kg. Las muestras se denominaron: 1, 2, 3, 4 y 5, de acuerdo al orden cronológico en que fueron tomadas.

Las muestras homogéneas de aproximadamente 4 kg de biosólidos, fueron secadas en estufa a temperatura constante de 105 °C por 24 horas (Pérez-Cid *et al.* 1999). Las muestras secas se pulverizaron en un mortero y fueron cribadas para obtener muestras con partículas < 0.420 µm las cuales se guardaron en recipientes de polietileno a temperatura ambiente. Pérez-Cid *et al.* (1996) determinaron que cuanto más pequeño es el tamaño de partícula, es mayor la eficiencia de la extracción.

La determinación del contenido total de metales pesados se llevó a cabo por medio de una digestión con ácido nítrico concentrado (J.T Baker grado analítico) en sistema cerrado durante una hora a 15 lb pulg⁻² en autoclave (All American 25X), según el procedimiento establecido en el anexo VI, punto 5.3.3 de la NOM-004-SEMARNAT-2002 (SEMARNAT 2002).

El procedimiento de extracción secuencial BCR se aplicó a tres réplicas de cada muestra y a un blanco, el cual consistió en solución extractante sin muestra de biosólidos. La secuencia fue la siguiente:

Fracción intercambiable: 1 g de muestra seca y cribada, se puso en un tubo de centrifuga de polipropileno con 15.2 mL de ácido acético 0.11 M. La muestra se agitó (agitador horizontal Thermolyne) durante 16 horas a temperatura ambiente y a 40 rpm. El extracto se separó del residuo sólido por medio de centrifuga (Beckman GS-15R) a 2400 rpm durante 20 minutos. El líquido decantado se filtró a través de papel Whatman No. 40 y se almacenó a 4 °C en un recipiente de polietileno, hasta su análisis por espectrofotometría de absorción atómica (Varian modelo AA1475). Se utilizaron estándares 1000 mg L⁻¹ (Merck) de cada elemento y se empleó agua tridestilada para su preparación. Las condiciones de operación del equipo se muestran en el **cuadro I**.

El residuo sólido que permanece en el tubo de centrifuga fue lavado con agua destilada por agitación durante 15 minutos y centrifugado por 20 minutos a 2400 rpm. El agua de lavado fue desechada. Es importante señalar que todo el material en contacto con muestras o reactivos fue puesto a remojar en HNO₃ 4 M durante 24 horas y enjuagado repetidamente con agua tridestilada.

Fracción reducible: al residuo limpio de la etapa anterior se agregó la segunda solución extractante, 15.2 mL de clorhidrato de hidroxilamina (J.T. Baker grado analítico) 0.5 M (pH = 2 con ácido nítrico concentrado). Se agitó durante 16 horas a 40 rpm. El proceso de separación de la solución extractante y el lavado del residuo se desarrollaron como se describe en fracción intercambiable. El líquido decantado se filtró a través de papel Whatman No. 40 y se almacenó a 4°C en un recipiente de polietileno, hasta su análisis por espectrofotometría de absorción atómica, bajo las condiciones ya descritas

Fracción oxidable: al residuo de la etapa anterior se agregaron 10 mL de peróxido de hidrógeno (J.T. Baker) en el tubo de centrifuga de polipropileno. Se puso en digestión por una hora a temperatura ambiente con el tubo tapado y se mantuvo la digestión calentándolo a 85°C en un baño de agua durante una hora. El tapón del tubo de centrifuga se retiró y el contenido del tubo se redujo por evaporación hasta aproximadamente un volumen de 1 mL. Se adicionaron nuevamente 10 mL de peróxido de hidrógeno, se tapó el tubo y la digestión prosiguió a 85°C durante 1 h. Se destapó el tubo y el contenido se redujo por evaporación hasta un volumen aproximado de 1 mL. Se agregó la tercera solución extractante, 19 mL de acetato de amonio (J.T. Baker) 1.0 M (pH 2 con ácido nítrico concentrado). Se agitó por 16 horas a 40 rpm. El proceso de separación de la solución extractante y el lavado del residuo se desarrollaron como se describe en la fracción intercambiable. El líquido decantado se filtró a través de papel Whatman No. 40 y se almacenó a 4 °C en un recipiente de polietileno, hasta su análisis por espectrofotometría de absorción atómica, bajo las condiciones ya descritas.

El residuo sólido de la tercera etapa del proceso de extracción fue secado a temperatura ambiente y utilizado para determinar la fracción residual, es decir, los metales que no fueron extraídos en las tres etapas del procedimiento de extracción secuencial. Se empleó el método para la determinación del contenido total de metales pesados en biosólidos establecido por la NOM-004-SEMARNAT-2002 (SEMARNAT 2002) en su anexo VI, punto 5.3.3. Como se mencionó anteriormente esta fracción no se contempla en el esquema de extracción secuencial utilizado. Sin embargo su determinación muestra la concentración de metales que se encuentra en la forma más estable y menos disponible en el suelo y por lo tanto con fines de comparación es de gran utilidad.

Se realizó un análisis estadístico de los datos obtenidos considerando cada muestreo como tratamiento y

CUADRO I. CONDICIONES OPERACIONALES EN LA DETERMINACIÓN DE METALES POR ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA DE FLAMA (AIRE – ACETILENO)

Elemento	Longitud de onda (nm)	Ancho de banda (nm)	Corriente de lámpara (mA)	Límites de detección (mg L ⁻¹)
Cd	228.8	0.5	6	0.0015
Cr	357.9	0.2	9	0.006
Cu	324.8	0.5	7	0.003
Ni	232.0	0.2	7	0.01
Pb	217.0	1.0	8	0.01
Zn	193.7	1.0	9	0.008

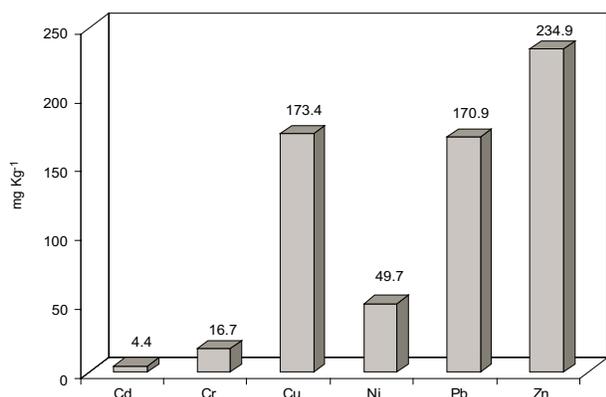


Fig. 1. Concentración total de metales pesados en las muestras de biosólidos

como variable el metal en sus tres fracciones para determinar si existieron efectos significativos entre estos. El objetivo fue establecer si el contenido de metales entre cada muestra indicaba una diferencia estadísticamente significativa. Se aplicó un análisis de varianza utilizando un diseño experimental completamente al azar, con tres repeticiones y el criterio de análisis fue considerar aquellos metales que aparecieran en por lo menos cuatro muestras y en dos o más fracciones. Donde resultó un efecto significativo a tratamientos, se realizó la comparación múltiple de medias mediante la prueba de Tukey al nivel de significancia $\alpha = 0.05$ para determinar la diferencia significativa entre tratamientos. La herramienta utilizada para el análisis estadístico fue el programa estadístico SAS.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la **figura 1** se muestran los valores promedio obtenidos de las concentraciones totales de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn y en el **cuadro II** se comparan con

los límites permisibles establecidos en materia de disposición de lodos residuales o biosólidos, por la legislación mexicana (NOM-004-SMARNAT-2002), la correspondiente establecida para la Comunidad Económica Europea por el Council of the European Communities (CEC 1986) y la estadounidense USEPA (1995).

Se observa que, en general, las concentraciones totales de los metales pesados analizados no rebasan las concentraciones máximas permitidas por las tres normatividades. Los metales que presentaron las concentraciones más altas fueron Cu, Pb y Zn, y las más bajas estuvieron asociadas con Cd, Cr, y Ni. Estos resultados son similares a los encontrados en estudios llevados a cabo para biosólidos con características similares (Fuentes *et al.* 2004), es decir provenientes de una planta de tratamiento de aguas residuales municipales y digeridos anaeróbicamente para su estabilización.

Los metales pesados que estuvieron presentes en todos los tratamientos (muestras) en al menos dos fracciones fueron: Cd, Cu y Zn. El Ni en los últimos cuatro tratamientos. El Cr y Pb no tuvieron presencia en las diferentes muestras de acuerdo al criterio establecido. El Cu y Ni se presentaron en las fracciones intercambiable, reducible y oxidable. El Cd en las fracciones reducible y oxidable y el Zn en sus formas intercambiable y reducible. El análisis de varianza se le realizó a las variables Cd, Cu, Ni y Zn.

En el **cuadro III** se presentan de forma general, los promedios de las concentraciones de cada metal en las 5 muestras y como están distribuidos en las 4 fracciones determinadas (las fracciones intercambiable, reducible y oxidable establecidas por el método BCR y la fracción residual incorporada con fines comparativos).

CUADRO II. CONCENTRACIÓN TOTAL PROMEDIO (MEDIA \pm S, n = 5) DE METALES EN LAS MUESTRAS DE BIOSÓLIDOS Y SU COMPARACIÓN CON NORMAS INTERNACIONALES (mg kg⁻¹ MATERIA SECA)

Metal	Concentración determinada	NOM-004-SEMARNAT-2002		USEPA 503		Comunidad Europea	
		Excelente	Bueno	LG	CE	pH < 7	pH > 7
Cd	4.4 \pm 0.22	39	85	85	39	20	40
Cr	16.7 \pm 1.95	1200	3000	-	-	1000	1500
Cu	173.4 \pm 26.71	1500	4300	4300	1500	1000	1750
Ni	49.7 \pm 1.15	420	420	420	420	300	400
Pb	170.9 \pm 13.20	300	840	840	300	750	1200
Zn	234.9 \pm 8.89	2800	7500	7500	2800	2500	4000

LG, límite general; CE, calidad excelente

CUADRO III. CONCENTRACIÓN PROMEDIO (MEDIA \pm S, n = 5) DE LOS METALES EN LAS FRACCIONES DEL MÉTODO BCR, MÁS LA FRACCIÓN RESIDUAL (mg kg⁻¹ MATERIA SECA)

Metal	Fracción intercambiable	Fracción reducible	Fracción oxidable	Fracción residual
Cd	ND	0.64 \pm 0.15	1.32 \pm 0.21	2.28 \pm 0.47
Cr	ND	ND	7.90 \pm 3.99	4.67 \pm 0.71
Cu	4.50 \pm 0.89	1.92 \pm 0.87	91.76 \pm 8.16	53.47 \pm 3.98
Ni	9.32 \pm 1.67	3.40 \pm 0.58	16.24 \pm 0.92	14.47 \pm 2.56
Pb	1.20 \pm 0.78	3.21 \pm 3.21	8.20 \pm 1.81	114.56 \pm 16.94
Zn	19.04 \pm 6.47	22.46 \pm 6.73	48.0 \pm 14.83	126.50 \pm 29.24

ND = No detectado

Para la fracción intercambiable se han extraído los metales unidos a especies químicas inestables bajo condiciones ligeramente ácidas (ácido acético). Se incluyen metales débilmente adsorbidos en partículas sólidas por fuerzas electrostáticas y que pueden ser liberados por un proceso de intercambio iónico (Filgueiras *et al.* 2002). Esta fracción indica la mayor biodisponibilidad de los metales extraídos.

Cd y Cr no fueron detectados. Las menores concentraciones las tienen Cu y Pb. Ni y Zn presentan la mayor biodisponibilidad. Fernández *et al.* (2000) y Scancar *et al.* (2000) reportaron la misma tendencia de estos dos metales en biosólidos de origen urbano. Kiekens (1990), sugiere la posibilidad de que el Zn se encuentre adsorbido a partículas coloidales (arcillas) o formando complejos solubles con la materia orgánica (principalmente ácidos fúlvicos) de los biosólidos.

La fracción intercambiable tuvo presencia en las variables Cu, Ni y Zn. El análisis de varianza realizado mostró efecto significativo sólo a Zn y la prueba de comparación de medias mostró diferencia significativa en las concentraciones de las muestras 3 y 4, respecto a las muestras 1, 2 y 5.

Las concentraciones encontradas en la fracción reducible se observan en el **cuadro III**. Fueron extraídos los metales unidos a formas químicas que son inestables bajo condiciones reductoras (clorhidrato de hidroxilamina). Principalmente metales unidos a óxidos de Fe y Mn, que en suelos y sedimentos se encuentran en gran proporción y en menor cantidad en biosólidos (Filgueiras *et al.* 2002). La biodisponibilidad de esta fracción es menor comparada con la fracción intercambiable. El Cr no fue detectado. Cd, Cu, Ni y Pb presentan las concentraciones más bajas. La concentración más alta corresponde al Zn.

La fracción reducible, estuvo presente en las variables Cd, Cu, Ni y Zn a las cuales se les realizó el análisis de varianza, dando efecto significativo al nivel de probabilidad del 5 %, los metales Cd y Zn.

La prueba de comparación de medias mostró para Cd diferencia significativa entre el grupo de medias conformado por las concentraciones de las muestras 4 y 5 respecto del resto. Con relación al Zn la prueba mostró dos grupos estadísticamente diferentes, el que agrupó a las muestras 4, 1, 2 y 3, con el resto.

En la extracción de la fracción oxidable fueron obtenidos los metales unidos a especies químicas (principalmente materia orgánica y sulfuros) que son inestables bajo condiciones oxidantes severas (peróxido de hidrógeno). Esta es la fracción más estable y por lo tanto de muy baja biodisponibilidad. Cd, Cr y Pb tienen las concentraciones más bajas. Ni, Zn y Cu presentan los valores más altos en ese orden (Vulkan *et al.* 2002). La elevada concentración de Cu en esta fracción se debe a la elevada afinidad que tiene con la materia orgánica. Este fenómeno ha sido ampliamente documentado (Han y Thompson 1999, Zhou y Wong 2001, Azevedo *et al.* 2003).

Nuevamente la fracción oxidable estuvo presente a lo largo del muestreo en cuatro de las variables Cd, Cu, Ni y Zn. El análisis de varianza mostró efecto significativo entre las concentraciones de las 5 muestras sólo para Cu y la prueba Tukey identificó diferencia significativa al nivel de probabilidad del 5 %, entre el grupo conformado por las muestras 5, 3 y 4 con el resto.

Las concentraciones en la fracción residual de los metales analizados, se muestran en el **cuadro III**. En esta etapa se extrajeron los metales enlazados a formas químicas muy estables. Se aplicaron condiciones fuertemente ácidas para su extracción. Esta fracción tiene una biodisponibilidad prácticamente nula, debido a que se requieren condiciones extremas para llevar a formas solubles a los metales. Todos los metales presentaron su mayor concentración en esta fracción.

En la **figura 2**, se muestra la distribución porcentual de los metales analizados en todas las fracciones

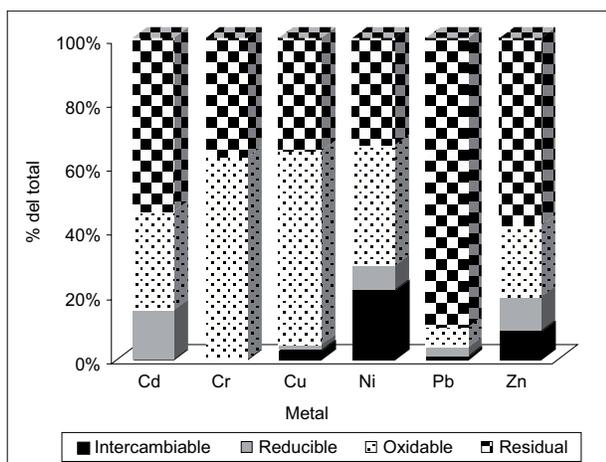


Fig. 2. Distribución porcentual de los metales pesados en las cuatro fracciones extraídas

extraídas. En general se observa que todos tienen mayor presencia en las fracciones oxidable y residual, las más estables. Su presencia en la fracción intercambiable es menor para todos. Cd, Pb y Zn tuvieron sus porcentajes más altos en la fracción residual. Cr, Cu y Ni en la fracción reducible. Los metales que tuvieron los mayores porcentajes en la fracción intercambiable fueron el Ni y el Zn.

CONCLUSIONES

Las concentraciones totales de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn encontradas en las muestras de biosólidos estudiadas, no rebasan los límites establecidos por la normatividad mexicana especificada en la NOM-004-SEMARNAT-2002, ni por la norma de los Estados Unidos mencionada en la USEPA 503 y la norma de la Comunidad Europea (CEC 1986).

De acuerdo con la clasificación nacional e internacional que se hace de los biosólidos por su contenido total de metales pesados, los biosólidos estudiados en este trabajo son de tipo excelente.

Las concentraciones de los metales pesados estudiados, en las fracciones obtenidas por el procedimiento de extracción secuencial BCR, muestran que los valores más altos corresponden a las formas químicas más estables, como son la fracción oxidable y la fracción residual, indicando con ello una muy baja biodisponibilidad.

Los metales pesados Cd, Cu y Zn, mostraron diferencias estadísticas significativas en las concentraciones en algunas de las fracciones y en las diferentes muestras, indicando con ello la importancia de la temporalidad de las mismas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Sistema Operador de Agua Potable y Alcantarillado de Puebla (SOAPAP), la información y las facilidades otorgadas para la realización de este proyecto.

REFERENCIAS

- Alloway B.J. (1990). Soil processes and the behavior of metals. En: *Heavy metals in soils* (B.J. Alloway, Ed.). John Wiley & Sons, Nueva York, pp. 7-18.
- Álvarez E.A., Mochon M.C., Sanchez J.C.J. y Rodríguez M.T. (2002). Heavy metals extractable form in sludge from wastewater treatment plants. *Chemosphere* 47, 765-775.
- Azevedo M.L., Ferracciú L.R. y Guimaraes L.R. (2003). Biosolids and heavy metals in soils. *Sci. Agric.* 60, 793-806.
- CEC (1986). Directive concerning sludge amendments. Council of the European Communities. Official Journal, June 12, L181/6.
- Fernández Alborés A., Pérez-Cid B., Fernández Gomez E. y Falqué López E. (2000). Comparison between sequential extraction procedures and single extractions for metal partitioning in sewage sludge samples. *Analyst* 125, 1353-357.
- Filgueiras A. V., Lavilla I. y Bendicho C. (2002). Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *J. Environ. Monit.* 4, 823-857.
- Fuentes A., Lloréns M., Sáez J., Soler A., Aguilar M. I., Ortuño J. F. y Meseguer V.F. (2004). Simple and sequential extractions of heavy metals from different sewage sludge. *Chemosphere*, 54, 1039-1047.
- Han N. y Thompson M.L. (1999). Copper-binding ability of dissolved organic matter derived from anaerobically digested biosolids. *J. Environ. Qual.* 28, 939-944.
- Hlavay J., Prohaska T., Weisz M., Wenzel W.W. y Stinger G.J. (2004). Determination of trace elements bound to soil and sediment fractions. *Pure Appl. Chem.* 76, 415-442.
- Kiekens L. (1990). Zinc. En: *Heavy metals in soils* (B.J. Alloway, Ed.). John Wiley & Sons, Nueva York, pp. 267-272.
- Pérez-Cid B., Lavilla I. y Bendicho C. (1996). Analytical assessment of two sequential extraction schemes for metal partitioning in sewage sludge. *Analyst* 121, 681-688.
- Pérez-Cid B., Lavilla I. y Bendicho C. (1999). Application of microwave extraction for partitioning of heavy metals in sewage sludge. *Anal. Chim. Acta.* 378, 201-210.

- Rauret G., López-Sánchez J. F., Sahuquillo A., Barahona E., Lachica M., Ure A.M., Davison C.M., Gomez A., Lück D., Bacon J., Yli-Halla M., Muntau H. y Quevauviller Ph. (2000). Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *J. Environ. Monit.* 2, 228-233.
- Scancar J., Milacic R., Strazar M. y Burica O. (2000). Total metal concentrations and partitioning of Cd, Cr, Cu, Fe, Ni and Zn in sewage sludge. *Sci. Total Environ.* 250, 9-19.
- SEMARNAT (2002). Norma Oficial Mexicana (NOM-004-SEMARNAT-2002). Protección ambiental. Lodos y biosólidos. Especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, México.
- Tokalioglu S., Kartal S. y Elci L. (2000). Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta* 413, 33-40.
- USEPA (1995). Standard for the use and disposal of sewage sludge; 40 CFR Parts 403 and 503. United States Environmental Protection Agency.
- Vulkan R., Mingelgrin U., Ben-Asher J. y Frenkel H. (2002). Copper and zinc speciation in the solution of a Soil-Sludge Mixture. *J. Environ. Qual.* 31, 193-203.
- Zhou L.X. y Wong J.W.C. (2001). Effect of dissolved organic matter from sludge and sludge compost on soil copper sorption. *J. Environ. Qual.* 30, 878-883.