

EVALUACIÓN DE LOS NIVELES DE CONTAMINACIÓN POR PLOMO Y ARSÉNICO EN MUESTRAS DE SUELOS Y PRODUCTOS AGRÍCOLAS PROCEDENTES DE LA REGIÓN CERCANA AL COMPLEJO METALÚRGICO VINTO

Mercado Maritza, García M. Eugenia, Quintanilla Jorge

IIQ – Instituto de Investigaciones Químicas, Carrera de Ciencias Químicas, Universidad Mayor de San Andrés Casilla 303 La Paz – Bolivia. ASDI/TB-BRC y CAMINAR Bolivia.

Keywords: Arsenic, Lead, Agricultural products, Carrot, Shallot, Forage, Soil, Metallurgical Vinto, Spectrometry of Atomic Absorption, Spectrometry of Atomic Absorption with Graphite Furnace and Spectrometry of Atomic Absorption with Generator of Hidruros.

ABSTRACT

This article completes the previous studies made in the zone of the metallurgical complex Vinto in Oruro - Bolivia, corroborating that its ecosystem is contaminated in both biotic and abiotic samples. / *Este artículo completa los estudios realizados anteriormente en la zona de la metalúrgica Vinto en Oruro - Bolivia, comprobándolo un ecosistema contaminado, pues así lo están sus factores bióticos y abióticos.*

Corresponding author: hidroqui@gmail.com

INTRODUCCIÓN

El suelo es un recurso natural (despensa y soporte para las plantas) así también el medio receptor de residuos y contaminantes. Cuando no existe aprovechamiento de la vegetación los elementos se reciclan y los contenidos se mantienen, en caso de no haber aporte antropogénico. O cuando la vegetación se elimina del suelo, como en la agricultura o ganadería, se produce una bajada en los niveles del elemento acumulado, porque la vegetación los absorbe. Ahora el problema más importante es la integración del elemento en la cadena trófica con mayor efecto nocivo que su permanencia en el suelo [1 U EX, 2004]. En los organismos consumidores se provoca un efecto de bioacumulación [8 Laura, 2005]. El *plomo* resulta altamente tóxico y puede acumularse en los organismos vivos por no tener una función biológica definida. El *arsénico* es un micronutriente requerido en cantidades traza, por plantas y animales; necesario para que los organismos completen su ciclo vital; pero superado un umbral se vuelve tóxico. Este elemento produce cáncer y lleva a la muerte [1 U EX, 2004]. Las fuentes más importantes de exposición al arsénico y plomo para los seres humanos son los alimentos y el agua [32 García, 200], [27 Sancha 1997] y [GreenFacts 2004]. La mayoría del arsénico y plomo presente en el cuerpo proviene de la alimentación. Estos elementos después de ingeridos llegan al intestino donde son absorbidos por el sistema sanguíneo y distribuido a todo el cuerpo [2 IPCS, 2004].

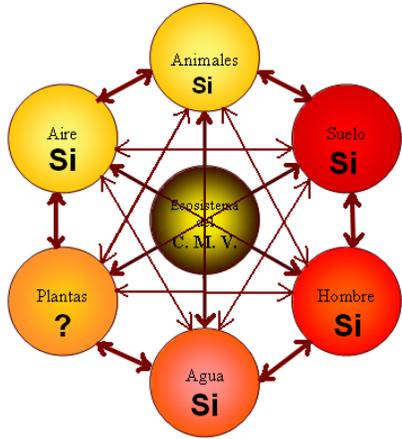
Como *antecedentes a nivel mundial* se conoció la mayor contaminación por arsénico de la historia en *Bangladesh - India* en los años setenta por fuentes naturales en aguas subterráneas. Según un estudio de cultivos de arroz en *Estados Unidos*, éstos quintuplican la concentración de arsénico en comparación con arroces asiáticos, con contaminación debida al arsénico de tratamientos insecticidas en antiguas plantaciones de algodón [3 Fernández, 2006]. Otro estudio de contaminación con arsénico en alimentos de consumo humano producidos en la Comarca Lagunera (*México*) presentó una relación directa con el contenido de arsénico en el agua de cultivo que sobrepasaba el Límite máximo permisible [4 García, 1994]. Además se reportaron daños tóxicos en tejidos vegetales, producidos por aguas contaminadas con arsénico en Zimapan (*México*). Este estudio revela el efecto mutagénico del arsénico [5 Prieto et. al. 1998]. En *Chile* estudios ecológicos recientes han mostrado el alto riesgo en la población II Región de Antofagasta de morir por cánceres asociados al Arsénico, fundamentalmente, broncopulmonar, vesical y renal. Otro efecto importante que se ha evidenciado es el aumento de los abortos espontáneos y las malformaciones congénitas, así como un menor peso al nacer de los hijos de las mujeres expuestas [27 Sancha, 1997]. En *Argentina* se realizó la evaluación toxicológica alimentaria determinando arsénico inorgánico total en carne de llama y su relación con el arsénico en aguas de bebida en la provincia Jujuy. Las bajas concentraciones de arsénico inorgánico detectadas

demonstrarían que la carne de llama no constituiría un alimento riesgoso para los consumidores [28 Farías et al, 1996]. En *Nicaragua* el 28 % de las ocho localidades estudiadas sobrepasan los niveles permitidos (1270 personas afectadas). Las concentraciones de Arsénico total superiores a 10 microgramos/litro se encontraron en mayor proporción 45% en pozos perforados, 23% en pozos excavados y en los manantiales 20% [29 Barragne – Bigot, 2004]. La red de información ERBOL, en su boletín del 19 de diciembre de 1997, advierte sobre la amenaza tóxica en **Bolivia** y la alta contaminación ambiental que se registra en la Zona Vinto, causada principalmente por la Empresa Metalúrgica. El informe indica una emisión estimada de 160 TM de arsénico y la presencia de una gran cantidad de metales pesados entre ellos el plomo [6 ERBOL, 1997]. Al realizar una evaluación del Agua del Río *La Paz* y su efecto en el cultivo de lechuga en la localidad de Huayhuasi, se concluyó que el río presenta elevadas concentraciones de diferentes aniones, además de metales como el plomo. En la capa arable se encontraron metales como el arsénico que tienden a incrementarse en la época seca. En el cultivo de lechuga se encontraron concentraciones elevadas de cromo, cobre y hierro [8 Laura, 2005]. Al estudiar el impacto del riego con aguas del Río Desaguadero en suelos y vegetación de San José de Llanga y Santiago de Collana (Provincia Aroma de departamento de La Paz) se encontró que el arsénico no se encuentra dentro de los límites permisibles. Es cuatro veces mayor a la concentración máxima recomendada por FAO. La vegetación analizada fue alfalfa y pasto nativo, cuyos análisis revelaron que también sobrepasan el nivel máximo permitido de cobalto [10 Huanca, 2002]. Trabajadores en diferentes fábricas de *La Paz* presentaron contaminación con plomo y arsénico. La actividad de la fábrica de arsenopirita y piritas auríferas de Alto Lima en la ciudad de *El Alto* produce polvo de anhídrido arsenioso, compuesto que provoca intoxicaciones accidentales, profesionales y endémicas. El estudio en muestras de cabello y orina de individuos expuestos al bioelemento arsénico muestra concentraciones de arsénico elevadas, niveles de intoxicación en cabello del 100% y en orina del 94,73% [12 Pozo, 2002]. El 99% de trabajadores con acceso directo a la fundición Hormet y 100% de trabajadores muestreados en Baterías Bosch (Hansa) están contaminados con plomo, intoxicaciones en vistas incluso de emanaciones de plomo inorgánico [13 Morales, 1990]. También se registró un alto porcentaje de plomo en la sangre del 80% de trabajadores muestreados en ambiente de trabajo con alto riesgo en YPFB, presentando valores anormales de 30 a 70 $\mu\text{g}/100\text{g}$ sangre, siendo éste último un valor crítico. Se registró un mayor riesgo en empleados de más años de servicio en estas empresas [14 Chavarría, 1995]. Análisis de contaminantes tipo metales pesados en pescados destinados a la alimentación en *La Paz* también presentó resultados alarmantes. Esta contaminación es debida a la ruptura de un dique de contención de aguas residuales de un centro minero [15 Pinto, 1997]. También se detectaron niveles tóxicos de plomo en peces y pobladores en *Tarija*, río Pilcomayo. En los pobladores se muestreo su sangre y los valores oscilaban entre 11,9 a 18,95 μg por 100mL de sangre [16 Castro, 1998].

En el **departamento de Oruro en Bolivia** la contaminación del aire con plomo pone en riesgo la calidad del producto agrario, dicha contaminación en la ciudad de Oruro se agrava si ocurre una inversión térmica (se refiere a una capa de aire estable que no deja que se disperse la contaminación), éste es un fenómeno favorecido por los vientos que según la dirección y desplazamiento de los efluentes gaseosos y partículas materiales en suspensión emitidas por las chimeneas de fábricas afecta nocivamente al entorno [17 Mejía, 1979]. Los análisis de elementos contaminantes como arsénico y plomo en muestras de suelo seleccionadas en la ciudad de Oruro, revelan que el 92.3% sobrepasan el valor límite en el caso del plomo, mientras los análisis del arsénico, no presentaron concentraciones elevadas [9 Mendizábal, 2001]. Debido a procesos del **Complejo Metalúrgico Vinto** el agua residual contiene metales, sólidos suspendidos, pequeñas partículas, fenoles, sustancias aglutinantes, concentraciones altas de ácidos, aceites libres, residuos de operación de limpieza, sales disueltos y suspendidos [18 Fuentes, 1993]. Según la Ley 1333 de Bolivia el valor máximo para fundiciones de estaño es 42 Kg dióxido de azufre por tonelada de concentrado. La empresa metalúrgica Vinto (EMV) emite 239Kg dióxido de azufre por tonelada de concentrado [19 Yaparí, 1999]. En el estudio del comportamiento del plomo, antimonio y arsénico durante la refinación electrolítica del estaño, se los considera impurezas presentes en los ánodos en porcentajes de 1,5 a 1,0% plomo, y 0,5% de arsénico [20 Berbetty, 1992]. Se realizó la determinación de arsénico en muestras de orina, de **trabajadores metalúrgicos expuestos en la Empresa Metalúrgica Vinto** y se concluyó que el 45% sobrepasan el valor límite admisible que es de 0,05 miligramos por Kilogramo de muestra [21 Huanca, 1997]. Un trabajo similar y reciente sobre los niveles de contaminación por Arsénico **en trabajadores** metalúrgicos del Departamento de Oruro reveló una concentración igual a 78 veces mayor al límite tolerable biológico, en muestras de orina y 557 veces mayor al límite tolerable biológico en muestras de cabello. Las muestras fueron tomadas de trabajadores de la empresa fundidora Vinto Oruro [11 Philco, 2003]. Tomando en cuenta estos antecedentes se posibilita mencionar que los efectos causados por el arsénico y plomo coinciden sorprendentemente con las principales causas de mortalidad humana en la ciudad de Oruro. Teniendo en cuenta los valores reportados por Mendizábal de concentraciones de plomo en trece lugares muestreados en la ciudad de

Oruro, para evaluar la contaminación atmosférica doce de los trece lugares valorados sobrepasan por mucho el valor límite de 100 ppm [9 Mendizábal 2001].

¿Contaminado?



Determinaciones en C. M. V.		
Estudio en:	Referencias	¿Contaminado?
Atmósfera	[24 Yapari, 1999] y [25 Cuzmar, 1997]	SI
Aguas de Purga	[23 Fuentes, 1993]	SI
Suelos	[11 Mendizabal, 2001] y [41 Silies, 1997]	SI
Orina de trabajadores	[29 Huanca, 1997] y [16 Philco, 2003]	SI
Cabello de Trabajadores	[16 Philco, 2003]	SI

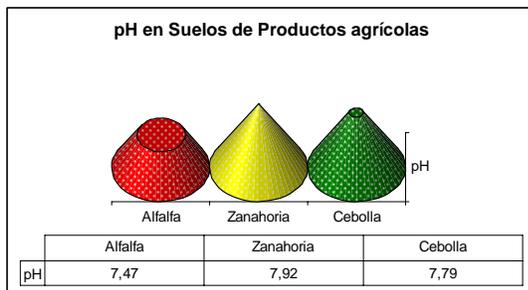
Fueron estos estudios los motivadores para sospechar la contaminación potencial de los productos agrícolas, ya que la ciudad de Oruro se provee de alimentos de zonas aledañas a ésta, una de las cuales y la más importante es la provincia Cercado, provincia de la que forma parte la ciudad y la que alberga al Complejo Metalúrgico Vinto, haciendo importante la evaluación de los niveles de contaminación por plomo y arsénico en productos agrícolas procedentes de la región cercana al Complejo Metalúrgico Vinto de Oruro - Bolivia.

RESULTADOS, DISCUSIÓN

Se realizó la validación de los métodos y equipos a emplear mediante curvas de calibración que demostraron mediante la linealidad de sus estándares una precisión y exactitud aceptables con coeficiente de correlación mayor a 95% (se obtuvieron valores entre 98.9 al 100 %) y coeficiente de variación menor a 10% al comparar algún dato experimental con un valor considerado verdadero o material de referencia. La humedad de los productos agrícolas es mayor que la de los suelos por la tendencia a acumular mediante la solución de los suelos nutrientes en el interior de la planta. Como resultado general se obtuvo el valor de 74,1 % de humedad ligeramente menor a los valores teóricos reportados en anexos, debido a las condiciones climáticas imperantes en el área de estudio, como elevada radiación solar y bajos niveles de precipitación característicos del clima orureño frío y seco.

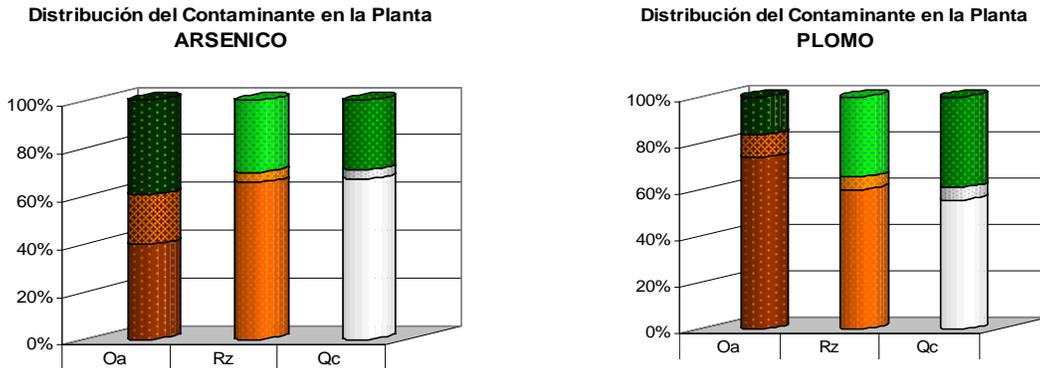
Los valores de pH en soluciones de suelo: agua ayuda a descartar los defectos observados debido a la acidez del suelo, pues el valor en general obtenido 7,75 es ligeramente básico casi entre el rango óptimo para cultivos en general que es entre 5 y 7,5.

Suelos	pH-metro		Conductividad		TDS
	En H ₂ O	T °C	T °C	mS/cm	g/L
media total	7,75	18,375	18,3	0,33	0,17

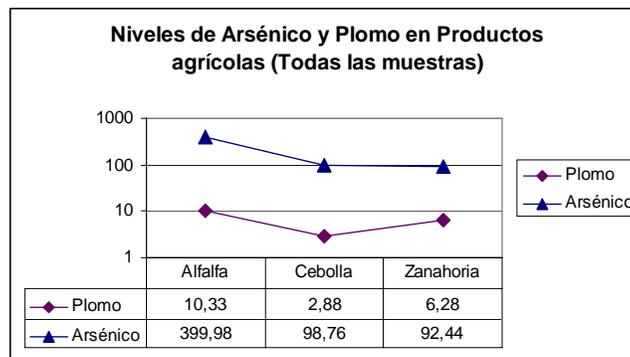


Este dato nos manifiesta la disponibilidad o no del contaminante en el medio, que sería positivo en el caso del arsénico, pues aumenta su disponibilidad a mayor valor de pH, y al contrario para el plomo pues estará plenamente disponible a valores de pH menor a 5, razón por la que los valores de concentración encontrados para el arsénico exceden a tal grado y no de la misma forma el plomo.

Para una mejor interpretación de la distribución se tomaron las masas de cada planta para poder observar éste fenómeno en porcentaje de distribución como sigue a continuación:



El contaminante para el caso de la alfalfa se acumula en la raíz, por ser inaccesible en la cosecha además de innecesaria para la alimentación del ganado, si solo se considera la parte comestible (Hojas y Tallos) aún así sobrepasa el rango saludable y dado que es la parte aérea cuya fuente de contaminación es la directa por la deposición atmosférica sobre sus hojas (debido a la contaminación del aire discutido en el punto 1 de Introducción según [17 Mejía, 1979]), no es de sorprender los resultados pronosticados con los porcentajes de humedad y pH, de humedad porque es el agua de la solución de suelo o el agua captada por los poros de las hojas las que transportan los nutrientes y del mismo modo los mencionados contaminantes. Respecto al pH se analizó y discutió en los párrafos anteriores. En el caso de la zanahoria y la cebolla las hojas son las más contaminadas comprensible tomando en cuenta la contaminación tipo directa que tiene mediante la atmósfera y el hecho observable en sus ciclos de vida de que siendo unas plantas enviaran los nutrientes hacia las hojas, claro que estas plantas son un tipo modificado de raíces que en el ciclo llamado vegetativo, poco antes de su cosecha retornan lo acumulado (nutrientes y contaminantes por igual) hacia la raíz o bulbo en el caso de zanahoria y cebolla respectivamente para que estos incrementen su tamaño. De esta forma es que llegan a formar parte de la fracción comestible para ingresar al organismo una vez consumidos. Aún cuando las hojas de zanahoria y cebolla no son consumidos por las personas y lo son por los animales criados como ganado por los mismos agricultores y sirven de alimento para vacas, ovejas y llamas, los mismo que luego pasaran a ser fuente de alimentación y de manera indirecta ingresan a la cadena alimentaria, brindándonos nutrientes y contaminantes en forma de alimentos. En conclusión la especie más contaminada es la alfalfa por ambos analitos (arsénico y plomo). Pero no así sus muestras de suelos, debido a que siendo que absorbe tanto contaminante de la atmósfera y de la solución del suelo aunque en menor proporción cumple con la función depuradora del suelo. El suelo más contaminado respecto al arsénico es el de la zanahoria por el tiempo de barbecho que debe tener necesariamente para nuevamente acumular nutrientes en sí. Y del mismo modo los contaminantes imperantes en el área de estudio bajo condiciones favorables para ello.



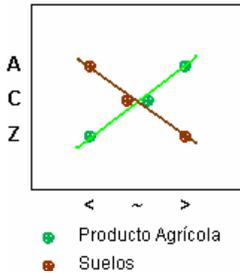
Dado que el *suelo* es el receptor final de todo tipo de contaminantes no es sorprendente sus valores tan elevados 190 mg de plomo y 1675 mg de arsénico por Kg de muestra de alfalfa, 61.78 mg de plomo y 1900 mg de arsénico por

Kg de muestra de Zanahoria y 435 mg de plomo y 1761 mg de arsénico por Kg de muestra de Cebolla. Considerando que ya las *plantas* muestran valores anormalmente elevados. Para Alfalfa 10,33 mg de plomo y 399 mg de arsénico por Kg de muestra, en la Cebolla 2,88 mg de plomo y 98.76 mg de arsénico por Kg de muestra, y la zanahoria 6,28 mg de plomo y 92.44 mg de arsénico por Kg de muestra.

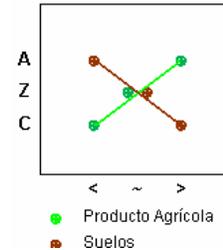
Niveles de Arsénico y Plomo en Productos Agrícolas y Suelos

Media Aritmética		Arsénico mg/Kg		
		Alfalfa	Zanahoria	Cebolla
Prod Agrícola	Total	399,98	92,44	98,76
	Grado contaminación	>	<	~
Suelo	Total	1675,42	1900,40	1761,49
	Grado contaminación	<	>	~

Media Aritmética		Plomo mg/Kg		
		Alfalfa	Zanahoria	Cebolla
Prod Agrícola	Total	10,33	6,28	2,88
	Grado contaminación	>	~	<
Suelo	Total	190,05	228,26	435,24
	Grado contaminación	<	~	>



< : menor
 ~ : intermedio
 > : mayor



La Alfalfa es la más contaminada pero su suelo tiene menor contenido de arsénico debido a su fuente de contaminación directa que es la atmosférica dado que es una planta superficial cuya parte expuesta a la atmósfera es más importante para su desarrollo, no obtendrá gran influencia del contaminante por la solución del suelo, sino por el aire: fuente directa de contaminación. Lo más importante es constatar el efecto depurador que tiene la planta en el suelo. La diferencia que existe entre estos dos últimos gráficos respecto a la zanahoria y la cebolla radica en la interferencia del contaminante plomo en los procesos enzimáticos de la planta. Se nota más en la cebolla ya que ésta no formara predominantemente el grupo sulfhidrilo (grupo enzimático) pues prefiere la formación del anhídrido sulfúrico que es el causante de la pungencia característica en la cebolla.

Concentración de Plomo (mg/Kg) en la parte comestible de los Productos Agrícolas por Distancias

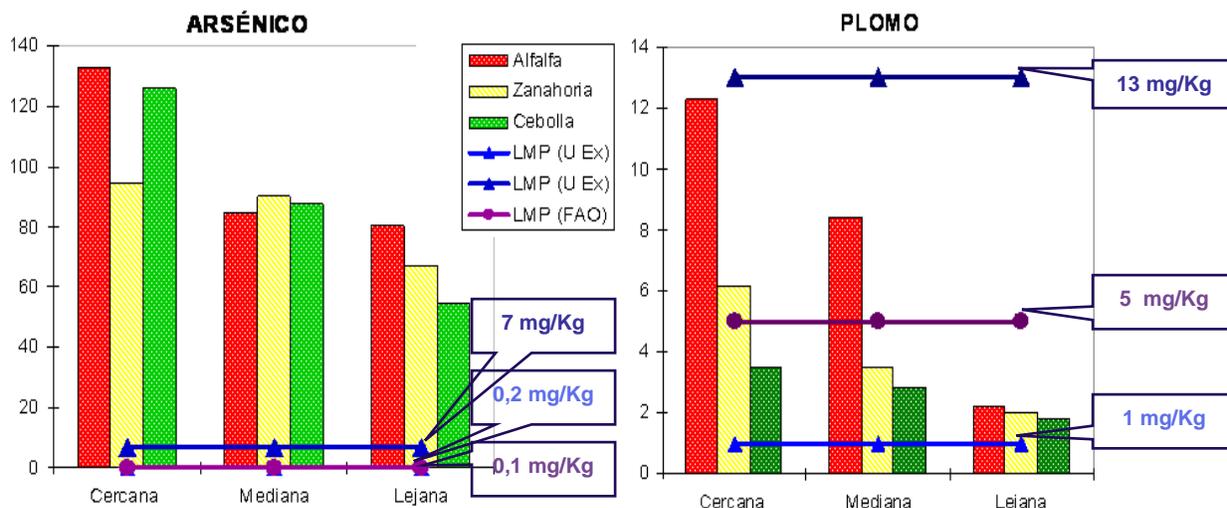
	Alfalfa		Zanahoria		Cebolla	
	tallo	hojas	raíz	tallo	bulbo	tallo
■ Distancia L	1,47	2,98	1,99	4,65	1,83	1,71
■ Distancia M	11,16	5,72	3,48	11,51	2,86	2,53
■ Distancia C	15,87	8,73	6,18	11,95	3,46	3,18

Concentración de Arsénico (mg/Kg) en la parte comestible de los Productos Agrícolas por Distancias

	Alfalfa		Zanahoria		Cebolla	
	tallo	hojas	raíz	tallo	bulbo	tallo
■ Distancia L	78,21	82,19	66,84	79,88	54,77	97,86
■ Distancia M	81,11	88,57	89,89	103,22	87,4	76,65
■ Distancia C	157,33	108,24	94,5	117,4	125,88	99,22

Quedó demostrada con los resultados la influencia mayor a medida que nos acercamos al complejo metalúrgico Vinto y con ello cumplido el objetivo principal del presente trabajo. El hecho de que los efectos no se hayan limitado a la contaminación de la atmósfera, agua y suelo o a los trabajadores de la empresa sino también a otro componente de su ecosistema como lo son las plantas y con ello ingresando a la cadena trófica mediante la alimentación a los animales y hombres.

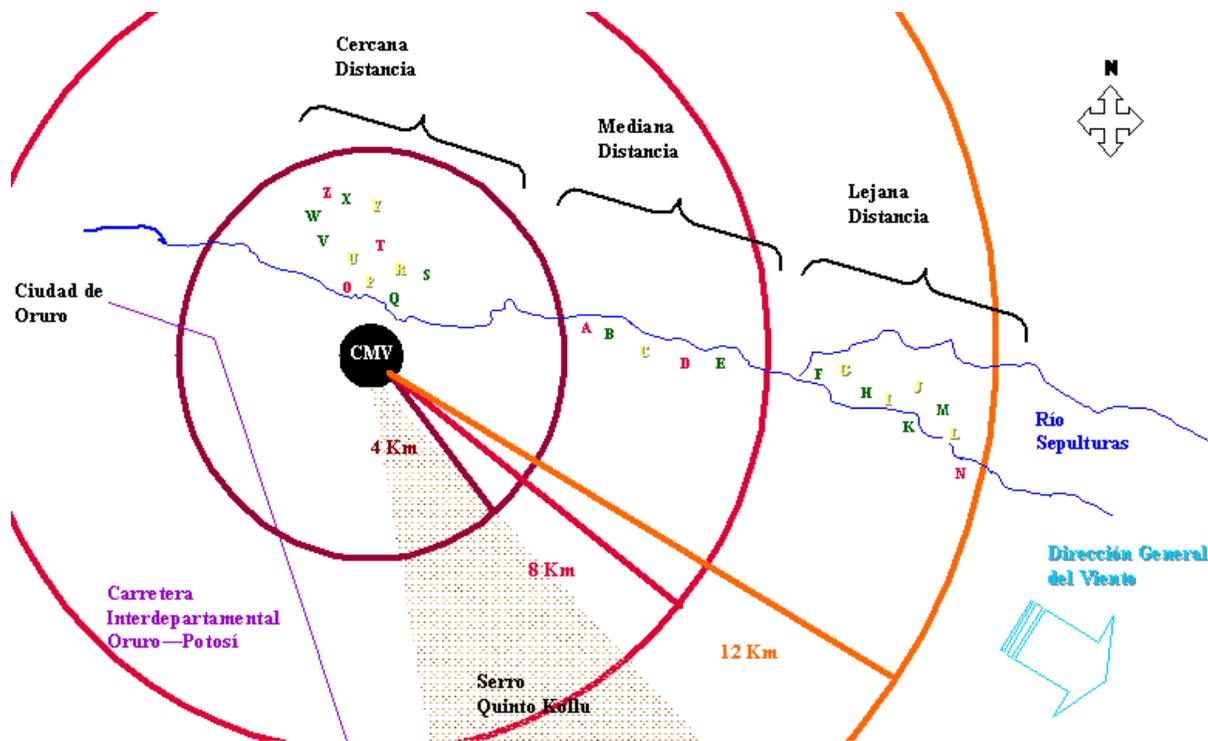
Concentración de Productos Agrícolas respecto a Valores Certificados



Al comparar los resultados con valores reguladores se pudo evidenciar un factor multiplicador elevado con relación a los datos obtenidos. Lo mínimo es 2 (para zanahoria y cebolla a lejana distancia) hasta 2655 veces mayor en el caso de la alfalfa a cercana distancia. La **Normativa** boliviana no cuenta con reglamentos en materia de contaminación de suelos, ni producción agrícola, IBNORCA no determina límites para los alimentos y forraje seleccionados. Como tampoco lo hace SENASAG. Claro que los valores reportados al ser comparados con la legislación boliviana y otras más tolerantes en el Rango multiplican en mucho la relación. En suelos la concentración de arsénico en muestras es 177 veces mayor y para plomo 52 veces mayor. El contenido habitual de arsénico 5 a 40 mg/Kg en suelos fue sobrepasado por la totalidad de las muestras, para el caso del plomo indica entre 10 a 150, si se considera hasta 150 como el 50% lo sobrepasa; pero son todos de considerar el valor de 10 mg/Kg. Existen valores considerados Suelos con contenido anormalmente elevado en el caso de evaluaciones de arsénico.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Se realizó el muestreo de suelos y productos agrícolas tomando en cuenta el informe del complejo metalúrgico Vinto [23 C.M.V. 2007] sobre la altura de las chimeneas de evacuación de hasta 80m. Dato que ayuda a considerar el nivel de concentración superficial relativo respecto a varias alturas efectivas de la chimenea, para conocer el transporte atmosférico de sustancias contaminantes respecto a la distancia en Kilometros desde la fuente de emisión total. Para este caso se considera hasta 5 Km. el depósito máximo relativo [30 D La Grega, Buckingham, Evans, 1996]; pero se tomo una prolongación de hasta 12 Km., para observar su comportamiento según las distancias propuestas de hasta 4 Km. "Cercana" primer círculo de color guindo empezando del complejo Vinto, hasta 8 Km. "Mediana" segundo círculo Rojo y hasta 12 Km. "Lejana" distancia de la fuente emisora, tercer círculo de color anaranjado. Los datos proporcionados por la Estación Meteorológica de la ciudad de Oruro demuestran que la predominancia de vientos es relativamente pronunciado en dirección Sur-este. Razón por la que se eligió los puntos de muestreo tomando en cuenta tres transectos a corta, mediana y larga distancia de las emisiones del complejo metalúrgico Vinto hacia ese sentido. También se tomaron muestras de la región noreste. No se fijaron puntos en dirección sur debido a que es una serranía inaccesible para plantación (no se cultiva los productos analizados); tampoco en dirección oeste por la existencia de otra variable: la contaminación producida por el transporte interdepartamental.



Las letras en color **Rojo** indican parcelas con alfalfa
 Las letras en color **Amarillo** indican parcelas con zanahoria
 Las letras en color **Verde** indican parcelas con cebolla

La toma de muestras tanto de suelos (capa arable) como de productos agrícolas fue manual compilada por selección al azar [22 FAO 1989] en las parcelas fraccionadas según el método del tablero de ajedrez, para obtener un mayor grado de homogeneidad. Se tomaron cinco submuestras por parcela, para tener una muestra compuesta y representativa. Una vez seleccionada la planta se cavó alrededor para facilitar su extracción total sin magulladuras en el caso de la cebolla y zanahoria, la alfalfa por contar con una raíz de hasta 12 metros de profundidad tuvo que ser recortada. Se desprendió y limpió la tierra de su superficie y se guardó la muestra en bolsas de polietileno con cierre (ziploc) de forma que ni el aire, precipitación o humedad modifiquen las condiciones normales de su ambiente natural en las que deben llegar al laboratorio. Para su conservación se guardaron las muestras ya embolsadas y etiquetadas en contenedores para reducir al máximo la posible biodegradación entre la toma de muestra y el de análisis.

Análisis de Suelos

Las muestras de suelos se analizaron mediante los siguientes métodos estándar. Determinación de porcentaje de humedad según gravimetría, por diferencia de masa empleando una Balanza Eléctrica "Mettler Toledo", una vez que las muestras secan a temperatura ambiente y según sea la fracción entre 2 a 4 semanas. Determinación del valor pH que se basa en la medición de la fuerza electromotriz (FEM) que surge al introducir dos electrodos diferentes (de medida y de comparación) en una suspensión del suelo. Para la medición se calibra o afora primeramente con solución buffer.

El extracto obtenido para la determinación del pH en medio acuoso fue filtrado, para la medición de la conductividad eléctrica en agua, mediante un conductímetro HACH CONDUCTIVITY / TDS METER modelo 44600. La determinación del color se realizó mediante la tabla Munsell. Todas las muestras secan al cabo de dos semanas. Entonces se las tamizó por una malla de 2mm considerando como suelo lo que pasa a través y lo que queda en el tamiz como pedregosidad y desechado.

Análisis de Productos Agrícolas

Las muestras de productos agrícolas son hortalizas (Zanahoria y Cebolla) y forraje (Alfalfa). En cada producto se separaron las submuestras en raíces, tallos y hojas. Fueron tratadas preliminarmente al análisis, mediante *Lavado* con agua potable, *picado* común de cada sub-muestra para ser depositadas en cartón plastificado y dejar secando.

Entonces fue posible determinar el porcentaje de humedad mediante el mismo método empleado en suelos. El secado se realizó a temperatura ambiente y requirió entre 15 a 31 días para una deshidratación satisfactoria. El proceso de trituración con mortero o procesador se empleó para pulverizar las submuestras y homogenizarlas en una sola la muestra total del punto de muestreo.

Refrigeración: para mantener en óptimas condiciones las muestras se congelaron a -80°C . Las muestras entonces estaban preparadas para el proceso de liofilización: método de conservación de alimentos, que consiste en remover el agua del producto agrícola sublimándolo, de este modo no se perjudica el estado del analito. El proceso completo dura tres días, luego se debe cerrar muy bien los frascos contenedores de las muestras secas y deshidratadas.

Análisis Cuantitativo de suelos y productos agrícolas

El método para determinar la concentración de Plomo y Arsénico en muestras de suelos y productos agrícolas, requiere que dichos analitos se encuentren en solución. Para dicho fin se procede a eliminar la materia orgánica mediante el Proceso de Digestión ácida en un Horno de Microondas, que nos garantiza seguridad de manera práctica [(Análisis Químico 64:230-233 Miller 1992 y [(Análisis Químico 74:516-521 Tracy 1990 en 24 y 25 ANR, 2007]. Se debe realizar las lecturas primero mediante espectroscopia de absorción atómica por llama: EAA, para aquellas muestras cuyos valores reportan por debajo del límite de detección (150 ppm para Arsénico y 15 ppm para Plomo), se seleccionó la espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito (EAAHG) para el PLOMO (límite de detección 0,06 ppm) y espectroscopia de absorción atómica con generador de hidruros (EAAGH) para el ARSÉNICO (límite de detección 0,03 ppm) [24, 25 ANR, 2007] y [26 Salm, 1995].

La determinación de arsénico se realiza con FIAS 100, sistema de generación de hidruros con inyección continua donde el arsénico ($\text{As}+5$) presente en una fracción previamente digerida, es reducido a arsina ($\text{As}+3$) mediante una reacción con borohidruro de sodio en medio ácido. La arsina ($\text{As}+3$) generada es conducida por un gas de arrastre (Argón) hacia una celda de cuarzo posicionada en el paso óptico de un Espectrofotómetro de Absorción Atómica, que se encuentra a una temperatura de 900°C . La arsina en estas condiciones es atomizada, la población de átomos al estado elemental (As) absorbe radiación característica proveniente de una fuente de emisión de líneas atómicas de Arsénico, la relación entre la potencia incidente y potencia transmitida es una medida de la concentración del elemento en la muestra que se cuantifican por Espectrofotometría de Absorción Atómica. Longitud de onda para el arsénico es igual a 193,7 nanómetros.

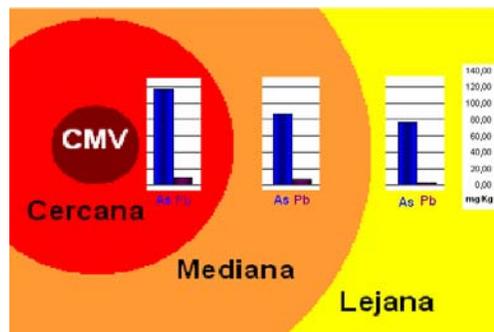
CONCLUSIONES

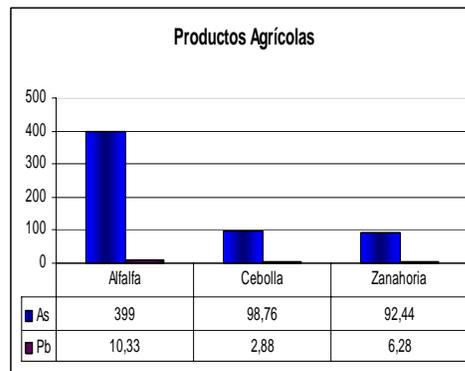
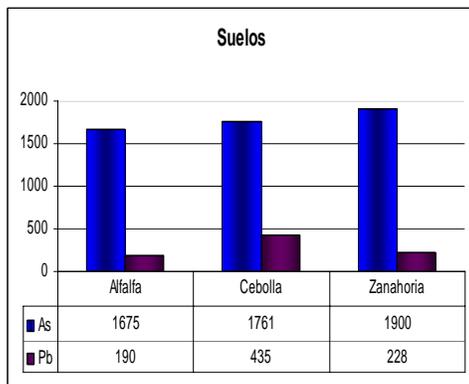
Al evaluar los niveles de contaminación por plomo y arsénico en muestras de suelos y productos agrícolas procedentes de la región cercana del complejo metalúrgico Vinto se pudo constatar que hablamos de un ecosistema

Contaminado. A medida que nos acercamos al complejo Vinto se incrementa la concentración de los contaminantes en suelos y productos agrícolas.

El mayor contaminantes es el Arsénico debido a las condiciones imperantes del medio como concentración anormal en el aire por aporte antropogénico, el pH del suelo que lo pone a disposición, y el clima que favorece la deposición natural de los mismos en este ecosistema.

La especie más contaminada es la Alfalfa (forraje) y la que depura más su suelo pues la integra en si misma, en el caso de ambos analitos. Es la mas afectada por su parte superficial constituida de hojas en su mayor proporción aérea que es afectada por los contaminantes atmosféricos plomo y arsénico liberados al ambiente antropogénicamente por la metalúrgica Vinto. Corroborado con este estudio por su disposición mayor a medida que nos acercamos a ella.





Tanto el plomo como el arsénico ingresan a través de la comida, agua y aire. De los productos agrícolas estudiados la cebolla y zanahoria son vegetales empleados directamente para la alimentación, cocidos o crudos. La alfalfa de manera indirecta podría contaminarnos mediante la ingestión carne, leche y derivados de los que consuman este forraje. Según datos de CORDEOR (Corporación de Desarrollo de Oruro) se produce 7.000 litros de leche diario y una de las fuentes de acopio de los productos agrícolas de la ciudad de Oruro es la provincia Cercado, zona de abastecimiento que provee al mercado orureño con aproximadamente 30% de su producción agrícola. El hecho de complementar los análisis realizados por otros investigadores con otros componentes más como lo son suelos y plantas indica la influencia de la metalúrgica en su ecosistema, lamentablemente de manera negativa. Se demostró con los estudios de [5 Prieto, 1998] el efecto mutagénico que produce el arsénico en las plantas con una reducción de 9,6 veces en la división celular y que 1 mg por 15 días en el organismo acarree saturnismo latente según el estudio realizado por [Contreras, 1998] en su tesis de grado. Al considerar los valores elevados obtenidos en este trabajo es de sospechar la baja productibilidad de las cosechas debido a este aspecto o las principales causas de mortalidad en la ciudad de Oruro que coinciden con los efectos causados por estos contaminantes en tan elevada concentración en su medio. Entonces se deben llevar a cabo estudios y acciones para la mitigación de estos males. Se recomienda realizar una campaña de información y educación popular, dentro de las zonas contaminadas e identificadas al día de hoy. Esta campaña deberá formar conciencia en la población sobre los efectos del Arsénico en el organismo humano, sin crear pánico. Se deberá enfatizar en la suspensión inmediata de la ingesta de agua contaminada, el reconocimiento de las fuentes de agua segura y de las contaminadas y la promoción de una alimentación rica en proteínas de fuentes no contaminadas. Evitar la producción agrícola con alta absorción de contaminantes en sí, en el área afectada. Los agricultores deberán evitar cultivar plantas que puedan acumular plomo y arsénico en su interior (como zanahorias y otros cultivos de raíz) o en su superficie (como hortalizas de hoja) en tierras que muestren elevado nivel de contaminación. Una recomendación sería la población de éste área con plantas silvestres que no se vayan a consumir por ejemplo las nativas, de este modo se estaría favoreciendo la descontaminación del suelo con el traslado de los contaminantes a la planta que tardará más en ponerlos a disposición nuevamente que el suelo. Evaluar los niveles en las demás especies existentes del área. Realizar una evaluación del nivel máximo tolerable en productos agrícolas y especies silvestres. Algunas especies son capaces de tolerar condiciones extremas e incluso colonizar habitats altamente degradados.

RECONOCIMIENTOS

Al laboratorio de Hidroquímica del I. I. Q. – U. M. S. A. A los Proyectos CAMINAR – Bolivia y Manejo de Recurso Hídrico – Hidroquímica de la Cooperación Sueca ASDI/SAREC. La población sujeta a estudio.

REFERENCIAS

1. UN EX. *Contaminación del Suelo. Contaminantes específicos. Metales Pesados*. Gestión y Conservación del Suelo, Facultad de Ciencias, Departamento de Biología y Producción de los Vegetales, *Área de Edafología y Química Agrícola*, Universidad de Extremadura, www.unex.es/eweb/edafo/index.html, Noviembre del 2004.
2. IPCS. *Hechos sobre el Arsénico*. Texto resumen del Informe Científico realizado en 2001 por el IPCS (internacional Programme on Chemical Safety) y el WHO (World Health Organization), 2004.
3. Fernández, M. *Arroz Contaminado por Arsénico en Estados Unidos*. El Diario de la seguridad alimentaria, Investigación – Reportaje, www.consumaseguridad.com, 31 de Agosto de 2006.
4. García, S.J.; Hernández, S.M.; García, V.G.; Valdez, A.B. *Estudio del Contenido de Arsénico en alimentos de consumo humano producidos en la Comarca Lagunera (México)*. Bioquímica, San Miguel, Serrano, 1994.

5. Prieto, F.; Lechuga, M. LA.; Méndez, M.A.; Barrado, E.; Gaytan, J.C. *Daños tóxicos en tejidos vegetales, producidos por aguas contaminadas con arsénico en Zimapán, Hidalgo, México*. Centro de Investigaciones Químicas; Centro de Investigaciones de Materiales y Metalurgia; Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, España; Centro de Investigaciones Biológicas, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México, **1998**.
6. ERBOL. *Advierten Alta Contaminación en Area de Metalúrgica Vinto*. La amenaza Tóxica en Bolivia, ERBOL. Soc.culture.bolivia, Oruro, 19 Diciembre del **1997**.
7. Stoker, H.; Seager, S. *Química Ambiental*. LIMUSA, México, **1981**.
8. Laura, M. *Evaluación del Agua del Río La Paz y su Efecto en el cultivo de Lechuga en la localidad de Huayhuasi*. Tesis de Grado, Universidad Mayor de San Andrés, Facultad de Agronomía, Carrera de Ingeniería Agronómica. La Paz – Bolivia, **2005**.
9. Mendizábal, M. *Oruro: del Desastre a la Esperanza Ambiental*. Instituto Latinoamericano de Investigaciones Sociales, Centro de Protección y Pueblos Andinos, Oruro – Bolivia, **2001**.
10. Huanca, Z. *Impacto del Riego tradicional con aguas del Río Desaguadero en Suelos y Vegetación de San José de Llanga y Santiago de Collana (Provincia Aroma del Departamento de La Paz)*. Tesis de Grado, Universidad Mayor de San Andrés, Facultad de Agronomía, Carrera de Ingeniería Agronómica. La Paz – Bolivia, **2002**.
11. Philco, W. P. *Estudio de los niveles de contaminación por arsénico en trabajadores metalúrgicos del Departamento de Oruro*. Tesis de Grado, Universidad Mayor de San Andrés, Facultad de Ciencias Farmacéuticas y Bioquímicas, Carrera de Bioquímica. La Paz – Bolivia, **2003**.
12. Pozo, T. *Estudio de intoxicación laboral por Arsénico de concentrados mineralógicos en una fábrica de Alto Lima ubicada en la ciudad de El Alto*. Tesis de Grado, Universidad Mayor de San Andrés, Facultad de Ciencias Farmacéuticas y Bioquímicas, Carrera de Bioquímica. La Paz – Bolivia, **2002**.
13. Morales, M. P. *Intoxicación por Plomo*. Tesis de Grado, Universidad Mayor de San Andrés, Facultad de Ciencias Farmacéuticas y Bioquímicas, Carrera de Bioquímica. La Paz – Bolivia, **1990**.
14. Chavarría, A. *Niveles de Contaminación por Plomo en trabajadores expuestos en Y. P. F. B. Ciudad de La Paz*. Tesis de Grado, Universidad Mayor de San Andrés, Facultad de Ciencias Farmacéuticas y Bioquímicas, Carrera de Bioquímica. La Paz – Bolivia, **1995**.
15. Pinto, R. *Determinación de Plomo, Arsénico y Mercurio como índice de contaminación en pescados destinados al consumo en la ciudad de La Paz*. Tesis de Grado, Universidad Mayor de San Andrés, Facultad de Ciencias Farmacéuticas y Bioquímicas, Carrera de Bioquímica. La Paz – Bolivia, **1997**.
16. Castro, R. *Niveles de Plomo ene. Prochilodus Platenses del río Pilcomayo y en Habitantes. (Guaraníes de la Zona Itika Guasa, Provincia O'Conor y Gran Chaco del Departamento de Tarija)*. Tesis de Grado, Universidad Mayor de San Andrés, Facultad de Ciencias Farmacéuticas y Bioquímicas, Carrera de Bioquímica. La Paz – Bolivia, **1998**.
17. Mejía, J. C. *Contaminación Ambiental: Prevención*. Tesis de Grado, Universidad Técnica de Oruro, Facultad de Tecnología, **1979**.
18. Fuentes, E. M. *Estudio, Tratamiento y Reutilización e Aguas Residuales de la Empresa Metalúrgica Vinto*. Proyecto de Grado, Universidad Técnica de Oruro, Facultad Nacional de Ingeniería, Carrera de Ingeniería Química. Oruro – Bolivia, **1993**.
19. Yapari, G. *Optimización del Proceso de Absorción en la eliminación del Dióxido de Azufre (SO₂) (En la Planta de la Empresa Metalúrgica de Vinto)*. Proyecto de Grado, Universidad Técnica de Oruro, Facultad Nacional de Ingeniería, Carrera de Ingeniería Química. Oruro – Bolivia, **1999**.
20. Berbetty, J.A. *Comportamiento del Plomo, Antimonio y Arsénico Durante la Refinación Electrolítica del Estaño en Medio Alcalino usando como electrolito Estannato de sodio (EMV)*. Proyecto de Grado, Universidad Técnica de Oruro, Facultad Nacional de Ingeniería, Carrera de Ingeniería Metalúrgica. Oruro – Bolivia, **1992**.
21. Huanca, M. *Determinación de Arsénico en trabajadores mineros expuestos en la Empresa Metalúrgica Vinto*. Tesis de Grado, Universidad Mayor de San Andrés, Facultad de Ciencias Farmacéuticas y Bioquímicas, Carrera de Bioquímica. La Paz – Bolivia, **1997**.
22. FAO. *Alimentos y Nutrición, Organización de las Naciones Unidas para La Agricultura y la Alimentación*. Estudio de la F.A.O., ROMA, **1989**.
23. C. M. V. Complejo Metalúrgico Vinto S. A. *Fundición Vinto Informe Semestral de Medio Ambiente Periodo julio – Diciembre 2006*, Presentado a el Viceministerio de Biodiversidad, Recursos Naturales y Medio Ambiente, Ministerio de Desarrollo Rural, Agropecuario y Medio Ambiente, Unidad Sectorial de Medio Ambiente, Ministerio de Minería y Metalurgia, Dirección de Recursos Naturales y Medio Ambiente Prefectura de Oruro por la Gerencia de Medio Ambiente del Complejo Metalúrgico Vinto, La Paz - Bolivia, Enero del **2007**.
24. ANR Analytical Lab., *Planta Analysis*, University of California, Division of Agricultura and Natural Resources Communication Services, Sah, R. N. and R. O. Miller. 1992. Spontaneous reaction for acid dissolution of biological tissues in closed vessels. Anal. Chem. 64:230-233., Meyer, G. A. and P. N. Keliher. 1992. An overview of analysis by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. p. 473-516. In: A. Montaser and D.W. Golightly (ed.) Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry. VCH Publishers Inc. New York, NY, Tracy, M. L and G. Moeller. 1990. Continuous flow vapor generation for inductively coupled argon plasma spectrometric analysis. Part 2: Arsenic. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 74:516-521. **2007**.
25. ANR Analytical Lab., *Soil Analysis*, University of California, Division of Agricultura and Natural Resources Communication Services, Sah, R. N. and R. O. Miller. 1992. Spontaneous reaction for acid dissolution of biological tissues in closed vessels. Anal. Chem. 64:230-233. Tracy, M. L and G. Moeller. 1990. Continuous flow vapor generation for inductively coupled argon plasma spectrometric analysis. Part 2: Arsenic. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 74:516-521. **2007**.
26. Salm, H. y Surco, J. C., *Contaminación por Plomo en la ciudad de La Paz*, Revista Boliviana de Química, Vol. 12 N° 1, **1995**.
27. SANCHAF, Ana María, *Gran Minería y Medio Ambiente Estudio de caso: Contaminación por Arsénico en el Norte de Chile y el Impacto en el Ecosistema y la Salud*, Profesor Asociado. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. Directora Proyecto: *Protección de la competitividad de los productos mineros de Chile. Antecedentes y Criterios para la Regulación Ambiental del Arsénico (Proyecto FONDEF/CONICYT/U. de Chile (1994-1997), 1997*.
28. Farías, S. et al. *Evaluación Toxicológica Alimentaria. Determinación de Arsénico total e inorgánico en Carne de llama y su relación con arsénico total presente en aguas de bebida en la Provincia de Jujuy, Argentina*, Unidad de Actividad Química, Centro Atómico Constituyentes, Comité Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina, grupo InQA, Investigación en Química Aplicada. Universidad Nacional de Jujuy. San Salvador de Jujuy. Jujuy, Argentina, Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos. Consejo Superior de Investigaciones Científicas-Ministerio de Ciencia y Tecnología, Valencia, España **1996**.
29. Barragne-Bigot Philippe, *Contribución al estudio de cinco zonas contaminadas naturalmente por Arsénico en Nicvaragua*, UNICEF, Nicaragua, **2004**.
30. D La Grega M., Buckingham P.L., Evans J.C., *Gestión de Residuos Tóxicos: Tratamiento, eliminación y Recuperación de Suelos*, The Environmental Resources Management Group, MC Graw Hill, Iberoamericana de España, S.A., México **1996**.
31. GreenFacts. "Hechos sobre el Arsénico" Texto resumen del informe científico realizado en 2001 por el IPCS (Internacional Programme on Chemical Safety) y el WHO (World Health Organization), **2004**.
32. García, M.V., *Niveles de Plomo y Arsénico elevados en la sangre durante la niñez*. Centro de Control y prevención de enfermedades (CDC), Virgini Department of Health, **2000**.