

Determinación de la capacidad de tres especies vegetales para extraer cadmio y cobre en un suelo contaminado

Copper and cadmium extracting capacity determination of three vegetable species in a polluted soil

J. Díaz¹, I. Chirinos¹ y M. Montiel¹

¹Departamento de Ingeniería Suelos y Aguas. Facultad de Agronomía. Universidad del Zulia. Apartado Postal 4005, Maracaibo, Zulia, Venezuela.

Resumen

La investigación fue llevada a cabo en el municipio San Francisco del estado Zulia, Venezuela. Se utilizó una mezcla de lodo petroquímico y suelo, donde se sembraron las especies *Cyperus rotundus* L. (corocillo), *Wedelia trilobata* (L) A. Hitc. (wedelia) y *Cenchrus ciliaris* L. (pasto buffell) para determinar su capacidad extractora de Cd y Cu a través de la determinación de estos metales en la biomasa aérea por espectrofotometría de absorción atómica. Los resultados indican que el corocillo tiene mayor capacidad extractora de Cd y Cu, seguido de wedelia y el pasto buffell respectivamente. Estas plantas no se clasifican como hiperacumuladoras de Cd y Cu.

Palabras clave: mezcla lodo-suelo, metales pesados, fitorremediación.

Abstract

This research was carried out in San Francisco Municipality of Zulia state, Venezuela. A mixture of soil and petrochemical sludge was used, where the species *Cyperus rotundus* L. (corocillo), *Wedelia trilobata* (L) A. Hitc. (wedelia) and *Cenchrus ciliaris* L. (buffell grass) were sown to determine their extracting capacity of Cd and Cu through those metals determination in the aerial biomass by atomic absorption spectrometry. The results indicate that corocillo has a higher capacity to extract Cd and Cu, follow by wedelia and buffell grass. These plants are not classified as Cu and Cd hyperaccumulator.

Key words: sludge-soil mixture, heavy metals, phytoremediation.

Recibido el 30-6-2010 • Aceptado el 5-9-2011

Autores de correspondencia e-mail: jesus_diaz_ve@latinmail.com;
ivanjosechirinos@hotmail.com; marmontiel7@otmail.com

Introducción

Los diferentes procesos industriales han conllevado a la contaminación de suelos y aguas con metales pesados. Algunas de las industrias relacionadas con el empleo de estas sustancias incluyen en mayor grado: producción de fertilizantes, producción primaria de metales, aleaciones, galvanoplastia, electroplatinado, soldadura, producción de equipos, baterías, electrodos, celdas fotoeléctricas; y en menor grado, las relacionadas con combustibles, aceites lubricantes, pinturas, pigmentos y aditivos. En la actualidad se usan métodos fisicoquímicos para tratar suelos contaminados, siendo la técnica biológica conocida como fitorremediación la que últimamente está adquiriendo auge y tiene por objeto descontaminar suelos valiéndose de especies vegetales capaces de extraer, metabolizar y acumular las sustancias tóxicas presentes en el suelo. El método es no destructivo, competitivo y sencillo para remediar áreas con diversos contaminantes (Merkl *et al.*, 2004), comparado con los métodos fisicoquímicos.

En este sentido, se han realizados algunos trabajos para determinar especies de plantas fitorremediadoras de suelos contaminados, cuyos resultados son promisorios (Méndez *et al.*, 2004; Hernández y Mager, 2003).

Un caso particular de contaminación de suelos y aguas se presenta en el municipio Miranda del estado Zulia, Venezuela; donde están depositados unos 50.000 m³ de lodos petroquímicos, contaminando los suelos de esta región. Estos pasivos son consecuencia de la adecuación y mo-

Introduction

Different industrial processes have carried to the pollution of soils and water with heavy metals. Some of these industries related to the employment of these substances include in higher grade: production of fertilizer, primary production of metals, alloys, electroplating, welding, equipment production, batteries, electrodes, photoelectric cells; and in lower grade those related to fuel, lubricating oils, paintings, pigments and additives. Currently, physicochemical methods are used to treat polluted soils, being the biological technique known as phytoremediation the one that has acquired the upturn and has as objective to decontaminate soils using vegetal species capable of extracting, metabolizing, and accumulating toxic substances present in the soil. The method is non destructive, competitive and simple to remediate areas with diverse contaminants (Merkl *et al.*, 2004), compared to physicochemical methods.

In this matter, investigations have been done to determine species of phytoremediate plants of contaminated soils, which results are promissory (Méndez *et al.*, 2004; Hernández and Mager, 2003).

A particular case of soils and water contamination is presented in Miranda parish, Zulia state, Venezuela, where 50.000 m³ of petrochemical sludge are deposited, contaminating the soils of that region. These passive are consequence of the adequacy and modernization of the antique Treatment Plant of Effluents. In the

dernización de la antigua Planta de Tratamiento de Efluentes. En la solución de este problema se han utilizado métodos tradicionales, pero a la fecha no han sido eficaces (Chirinos y Pereira, 1999).

En este sentido, la descontaminación de suelos con la ayuda de especies vegetales aparece como una nueva alternativa sobre la que se investiga a nivel mundial y es por ello, que este trabajo se enmarca dentro de esa búsqueda con el objetivo de evaluar en condiciones de ensayo de campo, la capacidad de tres especies de plantas para absorber y acumular altas concentraciones de Cd y Cu presentes en muestras de lodos petroquímicos. Estas especies son: *Cenchrus ciliaris* L. (pasto buffell), *Wedelia trilobata* (L) A. Hitc. (wedelia) y *Cyperus rotundus* L. (corocillo).

Materiales y métodos

El ensayo se realizó en la Granja Ana María Campos de la Facultad de Agronomía de la Universidad del Zulia, ubicada en el municipio San Francisco del estado Zulia, Venezuela, entre las coordenadas 10° 33' LN y 71° 39' LO.

El suelo utilizado pertenece a la Serie Zu-2 (E), San Francisco, Typic Paleargids, Francosa fina, caolinitica, hisohipertérmica que caracteriza a la zona (Larreal, 2005).

Se utilizó un lodo base aceite proveniente de la planta de tratamiento de efluentes petroquímicos del complejo el Tablazo municipio Miranda del estado Zulia.

Se realizó la caracterización ini-

solution of this problem, traditional methods have been used, but up to now, these have not been efficient yet (Chirinos and Pereira, 1999).

In this matter, the decontamination of soils with the help of vegetal species appears to be a new alternative investigated worldwide, therefore, the objective of this research is to evaluate in field essay conditions, the capacity of three plant species to absorb and accumulate high concentrations of Cd and Cu presented in the petrochemical sludge samples. These species are *Cenchrus ciliaris* L. (buffell grass), *Wedelia trilobata* (L) A. Hitc. (wedelia) and *Cyperus rotundus* L. (corocillo).

Materials and methods

The essay was done at the farm "Ana María Campos" of the Agronomy Faculty of "Universidad del Zulia", located at San Francisco parish, Zulia state, Venezuela, with the coordinates 10° 33' LN and 71° 39' LO.

The soil used belongs to the series Zu-2 (E), San Francisco, Paleargids Typic fine clay, kaolinitic, hyperthermic, which is characteristic in the area (Larreal, 2005).

An oily sludge was used coming from the effluents treatment plant of the petrochemical complex "El Tablazo" Miranda parish, Zulia state.

The initial characterization of the soil was done, both physical and chemical, through the described methods by Klute (1986). The parameters measured and the methods are included next:

Apparent density (method of the Uhland cylinder non disturbed),

cial del suelo física y químicamente a través de los métodos descritos por Klute (1986). Los parámetros medidos y los métodos utilizados se incluyen a continuación:

Densidad aparente (método del cilindro Uhland en muestras no disturbadas), textura del suelo (método de la pipeta), pH (mezcla de suelo y agua destilada, 1:2 w/v), porosidad total (empleo de la ecuación: Porcentaje de espacio poroso total = $100 (1 - \text{densidad aparente} / \text{densidad real})$), contenido total de carbono orgánico (método de Walkley-Black), cationes intercambiables (método de acetato de amonio, pH 7.0) y conductividad eléctrica (conductimetría).

Se evaluó por espectrofotometría de absorción atómica de llama directa aire-acetileno (Espectrofotómetro Perquin Elmer Analyst 300) el contenido de metales pesados en el suelo, en el lodo, en la mezcla suelo-lodo (1:1) y en la biomasa aérea de las plantas utilizadas: pasto buffel (*Cenchrus ciliaris* L.), wedelia (*Wedelia trilobata* (L) A. Hitch) y corocillo (*Cyperus rotundus* L). Además, se determinaron las propiedades físicas y químicas de la mezcla suelo lodo. Para esto las muestras de lodo-suelo fueron tratadas, siguiendo el método EPA 6010 (Keith, 1995) y las especies vegetales pasto buffel, wedelia y corocillo digeridas con ácido nítrico, las cuales luego se incineraron a 500°C en una mufla. La ceniza resultante de la incineración se solubilizó con ácido clorhídrico al 20%, se filtró y posteriormente se hizo el aforo a 100 ml para la determinación de la absorbancia.

Las especies vegetales se propagaron vegetativamente en macetas de

texture of the soil (pipette method), pH (mix of the soil and distilled water, 1:2 w/v), total porosity (employment of the equation: percentage of the total porous space = $100 (1 - \text{aparent density} / \text{real density})$), total content of organic carbon (Walkley-Black method), interchangeable cations (methods of ammonium acetate, pH 7.0) and electrical conductivity (conductometry).

With spectrometry were evaluated the atomic absorption of direct flame of air-acetylene (spectrometer Perquin Elmer Analyst 300) the content of heavy metals in the soil, in sawdust, in the soil-sawdust mix (1:1), in air biomass of plants used: buffel grass (*Cenchrus ciliaris* L.), wedelia (*Wedelia trilobata* (L) A. Hitch) and corocillo (*Cyperus rotundus* L). Also, the chemical and physical properties of the mix soil-sawdust were determined. For this, samples of soil-sawdust were treated, following the EPA 6010 method (Keith, 1995) and the vegetal species buffel, wedelia and corocillo, digested with nitric acid, which were incinerated at 500°C in a muffle. The resultant ashes of the incineration were solubilised with chlorhydric acid at 20%, was filtered and then gauging was done at 100 ml to determine the absorption.

The vegetal species propagated in a vegetal way in pots of 4.2 L, content in the sawdust-soil mix, and the CD and Cu content were determined within 30 days after being sowed. The distribution of the three treatments (vegetal species) was done at an experimental design at random, with five replications. The data was

4,2 L, contentivas de la mezcla lodo-suelo y se determinó el contenido de Cd y Cu a los 30 días después de la siembra. La distribución de los tres tratamientos (especies vegetales) se hizo en un diseño experimental completamente aleatorizado con cinco repeticiones. Los datos se procesaron a través del programa Sistema de Análisis Estadístico (SAS) y para la comparación de medias se aplicó la prueba Duncan.

Resultados y discusión

El cuadro 1 muestra la caracterización física química y contenido de metales presentes en el suelo y la mezcla lodo-suelo antes de la siembra.

processed with the statistical analysis system (SAS) and for the mean comparison was used the Duncan test.

Results and discussion

Table 1 shows the physical and chemical characterization and the metal content present in the soil and in the soil-sawdust mix. The values obtained for each measured parameter in the soil are inside the limits that characterize the Zu-2 series (E), San Francisco, Paleargids Typic, clayey thin, kaolinitic, hyperthermic (larreal, 2005). The contents of macronutrients characterize it as a soil with low fertility with a slightly alkaline pH.

Cuadro 1. Caracterización físico química inicial del suelo y de la mezcla lodo-suelo.

Table 1. Physical, chemical characterization of the soil in the sawdust-soil mix.

Parámetros	Suelo	Lodo-suelo
pH	7,65	5,60
CE (dS.m ⁻¹)	0,09	3,15
Carbono orgánico (%)	0,15	1,42
Fósforo (mg.L ⁻¹)	10	184
Potasio (cmol.kg ⁻¹)	0,35	0,40
Calcio (cmol.kg ⁻¹)	1,95	6,80
magnesio (cmol.kg ⁻¹)	0,40	2,10
Sodio (cmol.kg ⁻¹)	trazas	0,52
Arena (%)	77,50	77,50
Limo (%)	10,00	12,50
Arcilla (%)	12,50	10,50
Textura	Fa	Fa
Densidad aparente	1,39	1,00
Porosidad total (%)	47,62	66,10
Cd (mg.L ⁻¹)	0,90	1,80
Cu (mg.L ⁻¹)	6,90	40,85

Los valores obtenidos para cada parámetro medido en el suelo se encuentran entre los límites que caracterizan la serie Zu-2 (E), San Francisco, Typic Paleargids, Francosa fina, caolinitica, hisohipertérmica (Larreal, 2005). Los contenidos de macronutrientes lo caracterizan como un suelo de baja fertilidad con un pH ligeramente alcalino. En la mezcla se produjeron aumentos representativos de los valores en la mayoría de los parámetros, con ligera disminución del pH y de la densidad aparente, y mantenimiento del contenido de partículas primarias (textura Fa). Los niveles de metales pesados obtenidos en la mezcla del lodo-suelo, reflejan cierto grado de contaminación del suelo, aunque estos valores no superan los límites máximos establecidos por la normativa venezolana vigente (República Bolivariana de Venezuela, 1998).

Los contenidos de Cd y Cu presentes en las plantas creciendo en el suelo sin lodo se muestran en el cuadro 2. Los niveles de Cd son estadísticamente diferentes, mientras que el contenido de Cu es estadísticamente igual en cada una de las especies vegetales estudiadas. También el cuadro 2, señala los contenidos de Cd y Cu encontrados en las plantas creciendo en la mezcla de lodo petroquímico-suelo. Allí se observa que los niveles de Cd encontrados son inferiores a los del Cu en cada una de las plantas utilizadas. Esta última situación podría explicarse por el aumento de materia orgánica en la mezcla lodo-suelo, la cual posee gran capacidad para adsorber Cd (Forero, 2003).

In the mix were produced representative increased of values in most of the parameters, with a slightly reduction of the pH and of the apparent density, keeping the content of primary particles (texture Fa). The levels of heavy metals obtained in the sawdust-soil mix reflect some degrees of contamination of the soil, though these values do not surpass the maximum limits established by the Venezuelan Norms (República Bolivariana de Venezuela, 1998).

The contents of Cd and Cu present in the plants growing in the soil without sawdust are shown in table 2. The Cd levels are statistical different, while the Cu content is statistical equal in each of the studied vegetal species. Table 2 also shows the contents of Cd and Cu found in plants growing in the sawdust mix with soil-petrochemical. There are observed that the levels of Cd found are inferior to Cu in each of the used plants. The latter situation may be explained by the increment of organic matter in the sawdust-soil mix, which had a great absorption capacity.

When comparing the contents of Cd and Cu extracted by the cropped plants in the sawdust-soil mix highly significant differences ($P < 0.01$) were obtained. The contents of Cd extracted from the air biomass were 2.65, 0.76 and 0.20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ for corocillo, wedelia and buffel grass respectively. These results indicate that corocillo extracts more Cd than wedelia and this more than buffel grass (figure 1). These results agree to McGrath *et al.*, 2006, who mention that the absorption capacity by hands of the plant varies according

Cuadro 2. Contenido de Cd y Cu en las plantas creciendo en el suelo y mezcla suelo-lodo.**Table 2. CD and Cu content in plants growing in the soil and in the sawdust-soil mix.**

Metales (mg.L ⁻¹)	Suelo			Mezcla Suelo-Lodo		
	Corocillo	Wedelia	Pasto buffel	Corocillo	Wedelia	Pasto buffel
Cd	0,45 ^b	0,34 ^a	0,70 ^c	3,10 ^b	1,10 ^a	0,90 ^a
Cu	9,92 ^a	10,00 ^a	10,25 ^a	40,67 ^c	32,39 ^b	24,49 ^a

Medias en la misma fila son estadísticamente iguales (P<0,01)

Al comparar los contenidos de Cd y Cu extraídos por las plantas cultivadas en la mezcla lodo-suelo, se obtuvieron diferencias altamente significativas (P<0,01). Los contenidos de Cd extraídos por la biomasa aérea, fueron de 2,65, 0,76 y 0,20 mg.L⁻¹ para el corocillo, la wedelia y el pasto buffel respectivamente. Estos resultados indican que el corocillo extrae más Cd que wedelia y ésta más que el pasto buffel (figura 1) Estos resultados coinciden con McGrath *et al.*, 2006, quien señala que la capacidad de absorción por parte de la planta varía según la especie utilizada, el tipo de contaminante, tipo de suelo y pH del mismo.

El análisis de la varianza sobre la extracción del Cu en cada uno de los tratamientos, resultó altamente significativa (P<0,01). La prueba de comparación de medias (figura 2) indica que el corocillo extrae mayor cantidad de CU (30,75 mg.L⁻¹) que wedelia (22,39 mg.L⁻¹) y esta más que el pasto buffel (16,74 mg.L⁻¹). Los niveles de Cu extraídos por las tres es-

to the species used, the type of contaminant, and type of the soil as well as the pH.

The variance analysis about the Cu extraction in each of the treatments, resulted highly significant (P<0.01). The mean comparison test (figure 2) indicates that corocillo extracts more quantity of CU (30.75 mg.L⁻¹) than wedelia (22.39 mg.L⁻¹) and this more than buffel grass (16.74 mg.L⁻¹). The levels of Cu extracted from the three species surpass considerably the extraction of Cd. Even though corocillo resulted to be the most extracting specie of Cd and Cu, it is not considered a hyper-accumulator of these elements, since the values found are located within the allowed established limits (República Bolivariana de Venezuela, 1998). Hyper-accumulated plants had nickel levels equivalent or superior to 1000 micrograms of metal per gram of dry matter (0.1% or 1000 mg.kg⁻¹) and accumulate from 10 to 500 times more metals than other species (Brooks, 1998).

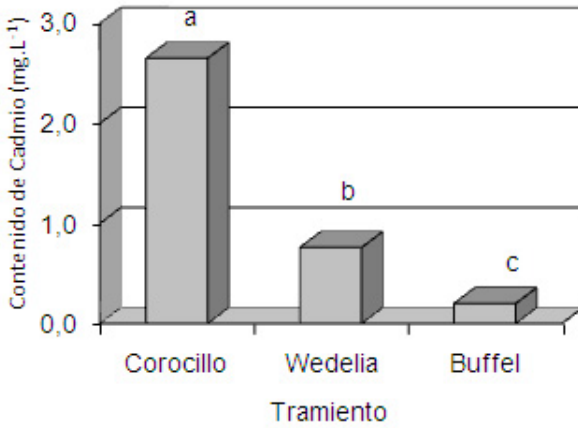


Figura 1. Contenido de Cadmio (mg.L⁻¹) en la biomasa aérea de las plantas.

Figure 1. Cadmium content (mg.L⁻¹) in the air biomass of plants.

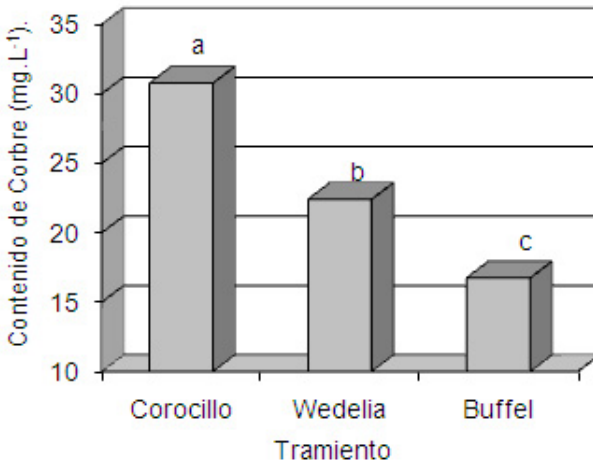


Figura 2. Contenido de Cobre (mg.L⁻¹) en la biomasa aérea de las plantas.

Figure 2. Copper content (mg.L⁻¹) in the air biomass of plants.

pecies superan considerablemente a la extracción del Cd. Aunque el corocillo resultó ser la especie más extractora de Cd y Cu, no se le considera una planta hiperacumuladora de estos elementos, puesto que los valores encontrados se ubican entre los límites permisibles establecidos (República Bolivariana de Venezuela, 1998). Las plantas hiperacumuladoras, contenían niveles de níquel equivalentes o superiores a 1000 microgramos de metal por gramo de materia seca (0,1% ó 1000 mg.kg⁻¹) y acumulan de 10 a 500 veces más metales que otras especies (Brooks,1998)

Conclusiones

La especie *Cyperus rotundus* L. (corocillo) extrae mayor cantidad de Cd y Cu que las especies *Wedelia trilobata* (L) A. Hitc. (wedelia) y *Cenchrus ciliaris* L. (pasto buffel) respectivamente.

Las especies a pesar de diferir en su capacidad para acumular Cd y Cu, ninguna se identificó como hiperacumuladora de estos elementos.

Literatura citada

- Brooks, R.R. 1998. Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals. Their Role in Phytoremediation, Microbiology, Archeology, Mineral Exploration and Phytomining. CAB International, New York, NY. United States of America.
- Chirinos I. y N. Pereira. 1999. Parcelas de lodo: Una alternativa de uso y manejo de lodos petroquímicos provenientes de sistemas de tratamientos de efluentes. Revista de la Facultad de Agronomía (LUZ).16 (1):206-210.

Conclusions

Cyperus rotundus L. (corocillo) specie, extracts more quantity of Cd and Cu than *Wedelia trilobata* (L) A. Hitc. (wedelia) and *Cenchrus ciliaris* L. (buffel grass) respectively.

The species, in spite of inferring in their capacity to accumulate Cd and Cu, were not identified as hyperaccumulators of these elements.

End of english version

- Forero A. 2003. Evaluación del comportamiento de algunos metales pesados por la aplicación al suelo de los lodos de la planta de tratamiento de aguas residuales del Salitre. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 81p.
- Hernández I. y D. Mager. 2003. Uso de *Panicum maximum* y *Brachiaria brizantha* para fitorremediar suelos contaminados con un crudo de Petróleo liviano. Bioagro, set. 15 (3):149-156.
- Keith H. 1995. Compilation of epa's. sampling and analysis methods. Edited bay Lawrence. Second Edition. 1641-1643 p.
- Klute, A. 1986. Physical and Mineralogical Methods. American Society of Agronomy and Soil Science of America. Madison Wis. Num. 9. Pte. 3. 1188 p.
- Larreal, M. 2005. Definición y Establecimiento de la Serie San Francisco en la Altiplanicie de Maracaibo, Sector Semiárido. Trabajo de Ascenso para optar a la categoría de titular en el eslabón universitario, Universidad del Zulia. Facultad de Agronomía. Departamento de ingeniería, suelos y aguas. Maracaibo, Venezuela. 80 p.

- McGrath, SP., E. Lombi, CW. Gray, N. Caille, SJ: Dunham, y F.J, Zhao. 2006. Field evaluation of Cd and Zn phytoextraction potential by the hyperaccumulators *Thlaspi caerulescens* and *Arabidopsis halleri*. *Environmental Pollution* 141(1): 115-125.
- Méndez J., C. Roque, K. Zapata y V.A. Otahola. 2004. Efecto de la concentración y tiempo de contaminación de un suelo por petróleo en la germinación de semillas de maíz (*Zea mays* L.) cv. Himeca 95. *Revista Científica UDO Agrícola*. 4(1): 66-71.
- Merkel, N., R. Schultze y C. Infante. 2004. Phytoremediation of petroleum-contaminated soils in the tropics - Pre-selection of plant species from eastern Venezuela. *Journal of Applied Botany and Food Quality* 78 (3):185-192.
- Republica Bolivariana de Venezuela. 1998. Gaceta Oficial Nro. 5212 extraordinario. Decreto 2.289 "Normas para el Control de la Recuperación de Materiales Peligrosos y Manejo de Desechos peligrosos". Caracas, Venezuela.