

CER - M - 130 - ESTUDIO DE LOS NIVELES DE Pb, Cd Y Ni EN EL SUELO Y LA VEGETACIÓN ADYACENTES A ALGUNAS CARRETERAS DE PUERTO RICO. Enrique Rodriguez Castellén, CENTER FOR ENERGY AND ENVIRONMENT RESEARCH.

ESTUDIO DE LOS NIVELES DE Pb, Cd Y Ni EN EL SUELO Y LA VEGETACIÓN ADYACENTES A ALGUNAS CARRETERAS DE PUERTO RICO por Enrique Rodriguez Castellén. Tesis Maestro en Ciencias, Depto de Química RUM, 1980. Esta investigación fue patrocinada, en parte, por la División de Ecología Marina de CEEA.

A Pepe y María Teresa.

AGRADECIMIENTO: Esta investigación no se hubiera llevado a cabo sin la supervisión, las ideas y el magisterio del Dr. Manuel Rodriguez Flores. Los consejos del Dr. José N. López y del Dr. Cesar Reyes, los comentarios oportunos del Dr. Narinder K. Mehta y la total disposición del Dr. Juan Gerardo González fueron de gran ayuda. Mi agradecimiento al Dr. Guillermo Guerreros por su colaboración en la clasificación de las especies vegetales y a la Prof. Milagros Miró por su ayuda en el análisis de suelos. El reconocimiento a la División de Ecología Marina del Centro para Estudios Energéticos y Ambientales por el uso de sus laboratorios y especialmente a sus miembros por su entusiasmo. Agradezco los ánimos y la ayuda prestada por el personal del Laboratorio de Control de Calidad de la Facultad de Ingeniería del R. U. M. Mi agradecimiento al Departamento de Química del R. U. especialmente a su Director Dr. José R. Sánchez Caldas, por su orientación y al Dr. Robert Tsai por el uso de su laboratorio. Destaco los méritos de la señorita Priscilla Fuentes por su paciencia en la transcripción de este trabajo. Finalmente mi mayor agradecimiento a mis compañeros y a la Colonia Española en Mayagüez por su amistad.

RESUMEN: La contaminación debida al Pb, Cd y Ni en las zonas adyacentes a algunas carreteras de Puerto Rico ha sido investigada. Los niveles de dichos metales en el suelo y en la vegetación son muy...

Superiores a los considerados como normales. La descarga de Pb en los suelos y en la vegetación está correlacionada muy significativamente con la densidad de tráfico. El viento solamente afecta a la distribución del Pb en el ecosistema que rodea a las carreteras. Los contenidos de Pb, Cd y Ni en el suelo y el contenido de Pb en la vegetación disminuyen a medida que aumenta la distancia a la carretera. La acumulación de Pb y Cd es significativa hasta una distancia de aproximadamente 33.3 metros a partir de la carretera. Cantidades apreciables de Pb, Cd y Ni de las plantas se pueden eliminar fácilmente mediante lavado con agua.

---Página en blanco---

## TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE TABLAS...2

LISTA DE FIGURAS...2

INTRODUCCIÓN...2

REVISIÓN DE LITERATURA...2

Fuentes de Pb, Cd y Ni...

Química, distribución y dinámica de Pb, Cd y Ni...

Efectos de los metales pesados en el biotopo del suelo...

Efectos del Pb, Cd y Ni en las plantas

Efectos de Pb, Cd y Ni en la salud humana

UBICACIÓN Y DESCRIPCIÓN DE LAS ZONAS DE MUESTREO

MATERIALES Y MÉTODOS...2

Toma de muestras...

Grado de acidez (pH)...

Carbonatos...

Materia orgánica...

Textura...

Determinación de la concentración de Pb, Cd y Ni extraíble con HCl 1N en suelos...

Determinación de la concentración de Pb, Cd y Ni en plantas...

RESULTADOS Y DISCUSIÓN...2

Contenidos de metales en suelos y plantas

Estudio de la distribución del Pb en el suelo...

Página vii

4 15 Vv 19 2s 2s 26 26 2 29 30 31 34 38 39

---Página en blanco---

APÉNDICE II Página

Estudio de la distribución del Pb en las plantas...46

Estudio de la distribución de Cd en el suelo...51

Estudio de la distribución de Cd en las plantas...82

Estudio de la distribución de Ni en el suelo...87

Estudio de la distribución de Ni en las plantas...93

Estudio de los niveles de Pb, Cd y Ni en los suelos y las plantas de las isletas...65

Estudio de la...

Variación de los contenidos de Pb, Cd y Ni con la profundidad en un perfil de suelo. Estudio de la relación entre la densidad de tráfico y la contaminación de suelos y plantas con Pb, Cd y Ni.

Estudio de la relación entre las áreas de la descarga de Pb, Cd y Ni en suelos y plantas. Estudio de la relación entre los cocientes de concentración Pb/Cd en suelos y plantas... Conclusiones.

REFERENCIAS. APÉNDICE 1.

---Página Siguiete--- Tabla 10 2 3 4 LISTA DE TABLAS Nombre en clave y ubicación de las zonas muestreadas. Clasificación de suelos según la FAO. Condiciones de operación del Perkin-Elmer 300. % de materia orgánica, pH, % CaCO<sub>3</sub> y textura de las zonas muestreadas. Valores de pH de las muestras de suelo a las diferentes distancias desde las carreteras. Precisión de los análisis de suelos. Análisis de hojas de huerto del National Bureau of Standards (NBS) n. 1577. Variación de los contenidos promedio de Pb, Cd y Ni con la distancia a la carretera en las zonas P-1 y P-2. Variación de los contenidos promedio de Pb, Cd y Ni con la distancia a la carretera en las zonas P-4 y P-5. Variación de los contenidos promedio de Pb, Cd y Ni con la distancia a la carretera en las zonas P-6 y P-7. Variación de los contenidos promedio de Pb, Cd y Ni con la distancia a la carretera en las zonas P-8 y P-9. Variación de los contenidos promedio de Pb, Cd y Ni con la distancia a la carretera en la zona P-10. Contenidos de Pb, Cd y Ni en el suelo y

la vegetación de jardines intermedios. Variación del contenido de Pb con la profundidad.

---Página Siguiente--- Tabla 15 16 17 18 19 20 Variación del contenido de Cd con la profundidad. Variación del contenido de Ni con la profundidad. Variación del área de la descarga de Pb en suelos y plantas con respecto a la densidad de tráfico. Variación del área de la

Descarga de Cd en suelos y plantas con respecto a la densidad de tráfico. Variación del área de la descarga de Ni en suelos y plantas con respecto a la densidad de tráfico. Variación de los cocientes Pb/Cd con un amplio arco de arcilla.

Página 68 69 72 73 74 79

---Pausa de Página---

## LISTA DE FIGURAS

Figura Página

- 1 Mapa de Puerto Rico con la ubicación de las zonas muestreadas
- 2 Contenido de Pb en suelos de las zonas P-1 PPD
- 3 Contenido de Pb en plantas de las zonas PY y PQ
- 4 Contenido de Pb en suelos de las zonas P-4 PS
- 5 Contenido de Pb en plantas de las zonas Phy PS
- 6 Contenido de Pb en suelos de las zonas P-6 PP
- 7 Contenido de Pb en plantas de las zonas Poy PT
- 8 Contenido de Pb en suelos de las zonas P-8 VPP
- 9 Contenido de Pb en plantas de las zonas PB y PO
- 10 Contenido de Cd en suelos de las zonas P-1 YPR2
- 11 Contenido de Cd en plantas de las zonas Ply
- 12 Contenido de Cd en suelos de las zonas P-4 YPS
- 13 Contenido de Cd en plantas de las zonas Py PS
- 14 Contenido de Cd en suelos de las zonas P-6 PD
- 15 Contenido de Cd en plantas de las zonas PE y P-Pe
- 16 Contenido de Cd en suelos de las zonas P-8 YPD

---Pausa de Página---

Figura 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30

Contenido de Pb y Cd en la zona P-10.

Relación de Pb en el suelo y en las plantas con la densidad de tráfico.

Relación de Cd en el suelo y en las plantas con la densidad de tráfico.

Contenido de Ni en suelos y plantas de las zonas P-1, P-4, P-6 y P-8.

Ni en plantas de las zonas de Pb, Cd y Ni en suelos, ni en plantas de woo. Hay discrepancias entre el área de descarga del suelo y la densidad del tráfico en el área de descarga. Existe una correlación entre el área de descarga del suelo y el área de descarga de las plantas.

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años, se ha encontrado que en las áreas aledañas a carreteras de mucho tráfico, los niveles de plomo, cadmio y níquel en el suelo y en la vegetación son excesivamente altos, lo cual afecta seriamente al ecosistema debido a la acción dañina comprobada de estos metales. Esto afecta fundamentalmente a los suelos, a la vegetación, al biotopo del suelo y también al ser humano, ya sea inhalando la atmósfera que le rodea, o a través de la cadena biológica. Las fuentes de Pb en la carretera son ciertas gasolinas donde las concentraciones oscilan entre 0.13 y 1.06 g de Pb por litro de gasolina. El Cd proviene de las cubiertas de los neumáticos donde la concentración oscila entre 20 y 90 ppm. Finalmente, el Ni se origina a partir de los agentes lubricantes y de ciertas gasolinas.

Puerto Rico presenta una superficie de alrededor de 8,960 Km. El número de vehículos de motor sobrepasa el millón de unidades, lo cual supone una de las densidades de vehículos más altas del mundo. Esto hace presumir que los niveles de Pb, Cd y Ni deben ser bastante altos, incluso mayores que lo esperado, ya que en Puerto Rico hay una gran acumulación de industrias que suponen una contaminación adicional. Debido a la gran expansión de las ciudades satélites, nuevas vías de comunicación invaden áreas rurales, lo que provoca una

extensión del problema de la contaminación por estos metales a nuevas zonas fuera de las ciudades. La casi ausencia de datos sobre los niveles de estos metales en el medio ambiente que rodea a la carretera en

Puerto Rico, hace que el principal objetivo de esta investigación sea evaluar los niveles de Pb, Cd y Ni en el suelo y en la vegetación a una distancia variable de la carretera. Otros objetivos importantes son: el estudio del efecto de ciertos factores que influyen en los contenidos de metales como: la densidad de tráfico, la dirección del viento, el pH y el contenido de materia orgánica del suelo. También se hará una comparación entre los niveles encontrados cerca de carreteras de mucho tránsito y los encontrados cerca de carreteras de escasa circulación. La zona estudiada con más detalle fue el área oeste de Puerto Rico, además se incluye en el trabajo la carretera número 3 que comunica Carolina con Río Piedras, la cual está considerada como una de las vías de mayor tránsito de la isla.

## REVISIÓN DE LA LITERATURA

La contaminación debida al Pb proveniente de las emisiones de los automóviles y otras fuentes industriales ha sido investigada ampliamente en las últimas dos décadas. En cambio, no se ha prestado demasiada atención a otros metales como el Cd y el Ni, solamente Lagerwerff y Specht (2), Ward y colaboradores (6) y Gish y Christensen (8), informan la presencia de Cd y Ni, además de Pb, en suelos y plantas cercanos a las carreteras. Los primeros trabajos que dan a conocer la contaminación en el suelo y en la vegetación se deben a Canon y Bowles en 1962 (9) y Leh en 1966 (10). Dichos autores encontraron altas concentraciones de Pb en las plantas (pastos, rábanos y nabos) cultivadas en zonas cercanas a las autopistas. En Minneapolis, en abril de 1963, se celebró un simposio que bajo el título "Air Quality Lead" se presentaron varios trabajos acerca del tema, destacando por su trascendencia las publicaciones de Motto y colaboradores (1), Daines y colaboradores (11), Dedolph y colaboradores (12), Ter Haar (13) y Schuck y Locke (14). Teniendo como base estos trabajos, en la década de los setenta se han realizado estudios afines

en países como: Nueva Zelanda (6, 15), Gran Bretaña (16,

17), España (4), Italia (18), Japón (19) y Egipto (20). Esto indica que este tipo de contaminación es un problema universal y que los estudios locales son necesarios debido a la existencia de muchos factores que gobiernan los niveles de estos metales pesados.

Fuentes de Pb, Cd y Ni. Las áreas cercanas a las carreteras están contaminadas con Pb que proviene de la combustión de ciertas gasolinas. La mejor evidencia de este origen se obtiene a partir del estudio de las proporciones isotópicas del Pb, ya que este elemento es una mezcla de los isótopos  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  y  $^{208}\text{Pb}$ . Según sea el origen del Pb, la proporción isotópica variará (21). Se ha encontrado que las proporciones isotópicas del Pb de las gasolinas y las del Pb del aire, suelo y plantas que rodean a las carreteras están correlacionadas (22). La adición de Pb a las gasolinas en forma de tetraetil y tetrametil plomo es el medio más barato de elevar el octanaje (23). Las concentraciones de Pb en las gasolinas varían de 0.13 a 1.06 g/l. No todo el Pb de las gasolinas se emite a la atmósfera. Entre el 70-80% es eliminado al medio ambiente (24). Los datos de emisión de Pb por kilómetro recorrido son dispares: 81 mg Pb/km según Smith (25), 70 mg Pb/km sugieren Cantwell y colaboradores (26) y 25 mg Pb/km como el valor más conservador dado por Ter Haar (27). El último valor de 25 mg Pb/km es el más cercano para el caso de Puerto Rico.

El cálculo se hizo de la siguiente manera: suponiendo una concentración promedio de 0.19 g Pb/l, presumiendo un 80% de emisión a la atmósfera y tomando un recorrido promedio de 6.34 km/l (15 mi/gal) se obtiene:  $38 \text{ kms} * 24 \text{ mg Pb/km}$ .

El Cd procede de las cubiertas de los neumáticos y de ciertos aceites lubricantes. El contenido de Cd en diferentes tipos de cubiertas oscila entre 20 y 90 ppm (2). La presencia de Cd en los neumáticos es debida al uso de óxido de zinc en la vulcanización. Generalmente los procesos que requieren zinc están sujetos a la presencia de Cd, ya que

Ambos proceden del mismo mineral. El contenido de Cd en los aceites lubricantes oscila entre 0.20 y 0.60 ppm (28). La existencia de ciertas gasolinas y aceites con Ni (29) y la abrasión atmosférica de las partes del automóvil que contienen Ni son el origen del ya detectable gradiente de Ni en zonas cercanas a las carreteras (2).  
Química, distribución y dinámica de Pb, Ca y Ni  
Pronto: Los compuestos de alquilo de plomo se transforman en óxidos de plomo debido a las elevadas temperaturas y presiones que ocurren durante la combustión.

--- Page Break ---

Estos óxidos reaccionan a su vez con otros aditivos dando lugar a la formación de las siguientes sales (24, 26):  $\text{PbCl}_2$ -Br a-Nge1-2PbC1 Br 8-NHgC1-2PbC1 Br 2NHgc1-Pbc1- 3P0(PO04) g°PbC1 "Br P8504 Pb0-PHCT-Br-H,0. El clorobromuro de plomo es la sal de mayor importancia que se emite a la atmósfera a través del tubo de escape (27). Las posteriores reacciones que sufren estas sales son objeto de gran polémica. Pierrard (30) sugirió que el  $\text{PbCl}_2$ -Br se descomponía fotoquímicamente, resultando óxido de plomo, cloro y bromo libre. Robbins y Snitz (31), Ter Haar y Bayard (27) confirmaron la emisión de halógenos, pero no apoyaron la descomposición fotoquímica.

--- Page Break ---

En cambio, Boyer y Laitinen (32), que estudiaron la estabilidad en el laboratorio de los aerosoles de los haluros de plomo en un medio con H<sub>2</sub>O, CO, y luz ultravioleta, concluyeron que los halógenos no provenían de las sales de plomo. El Pb puede existir también en forma orgánica en la atmósfera cercana a la carretera. La evaporación de la gasolina es el origen principal. La exposición en el laboratorio de polvo atmosférico en presencia de tetraetil plomo gaseoso da como resultado la adsorción de Pb orgánico en la superficie de las partículas de polvo. Conocer la composición y el tipo de reacciones de los compuestos de Pb es esencial para estudiar su efecto ambiental, ya que por ejemplo, la solubilidad de los haluros de plomo es mayor que la de los óxidos y sulfatos de plomo.

--- Page Break ---

El Pb se emite al aire en...

Forma de partículas, presión- teniendo un tamaño variable. Daines y colaboradores (11), encontraron que el 65% del Pb del aire, consiste de partículas con un diámetro menor de 2  $\mu\text{m}$ . A medida que el kilometraje del automóvil aumenta, mayor es el tamaño de las partículas (33). El Pb que entra en la atmósfera se transfiere a los suelos, plantas y animales vía sedimentación, impactación, precipitación e inhalación. Las partículas más gruesas siguen la vía de la sedimentación, mientras que las más ligeras siguen los últimos tres procesos. Varios estudios (11, 14) llegan a la conclusión de que los niveles altos de Pb en el aire decaen rápidamente a medida que la distancia perpendicular a la carretera aumenta. Las partículas de mayor tamaño (> 9  $\mu\text{m}$ ) se depositan rápidamente; las que tienen un tamaño comprendido entre 1 y 9  $\mu\text{m}$  permanecen en el aire un corto periodo de tiempo, y por último aquellas que son menores de 1  $\mu\text{m}$  permanecen en la atmósfera un periodo de tiempo significativo (26). La descarga de Pb al medio ambiente está relacionada con la densidad de tráfico rodado. Daines y colaboradores (11) estudiaron la relación entre los niveles de Pb atmosférico y la densidad de tránsito. Motto y colaboradores (1), Schuck y Locke (14) y Ganje y Page (34), han mostrado cómo los niveles de Pb en los suelos y la vegetación aumentan con un incremento de la densidad de tráfico. Otros factores que también afectan al contenido de Pb atmosférico son los vientos dominantes, la época del año y la hora del día.

El efecto de la densidad de tránsito se limita a una zona de 76 m a partir del borde de la autopista según Daines y colaboradores (11), 100 m según Ward y colaboradores (35) y 20 m según Alvarez (4). En estudios estacionales hechos en Estados Unidos, se observó que en los meses de otoño los niveles de Pb en el aire eran mayores (11, 26, 27). La explicación que se da a este aumento es el patrón favorable de vientos que ocurre en esta época, los niveles de Pb atmosférico cerca de la carretera alcanzan un

Valor máximo en las horas de mayor tránsito rodado, es decir, en horas tempranas de la mañana y al atardecer (38). El conocimiento de las reacciones químicas que sufren las partículas de Pb una vez que están en el suelo es incompleto. Singer y Hanson (39), especulan que el Pb probablemente reacciona con los aniones del suelo: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, O<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, o bien con los complejos orgánicos y arcillosos del suelo. Cualquiera de estas reacciones inmovilizará al Pb e impedirá su

absorción por la planta. Asimismo, el Pb queda inmovilizado por la acción microbiana. Lagerwerff y Brower (40) estudiaron el comportamiento del Pb de cambio, y observaron que la solubilidad de los precipitados de Pb aumentaba al disminuir el pH del suelo. Olson y Skojerboe (41) empleando la difracción de rayos X para identificar los compuestos de Pb, encontraron que alrededor de 70% del Pb presente, estaba en forma de sulfato de plomo. Además, propusieron que la conversión podría suceder en la atmósfera o en el suelo, ya que el ácido sulfúrico formado en la atmósfera a partir del SO<sub>2</sub> puede reaccionar en el aire con las partículas de Pb. Dicha reacción puede suceder en la interfase suelo-atmósfera, ya que el anión SO<sub>4</sub><sup>-</sup> está presente. El Pb se concentra en las capas superficiales del suelo, en los primeros 6 cm según Ward y colaboradores (35). A base de los trabajos publicados, se observa que una muestra de Pb tomada a escasos metros de la autopista, posee un nivel 30 veces superior al de la línea de fondo. A 10 m de distancia es de 5-15 veces el contenido de la línea de fondo, y a 20 m diversos estudios sugieren que la influencia de la autopista se pierde (2, 42, 43). Los perfiles cercanos a las carreteras presentan contenidos más altos de Pb en las capas superiores. El movimiento en profundidad está restringido igualmente que en los perfiles de suelos no cercanos a las carreteras (44). Esta inmovilidad, es debida a que el Pb se enlaza con las sustancias químicas y también con los aniones del suelo, fundamentalmente SO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

La concentración del Pb en la capa superior del suelo (la de mayor actividad biológica) tiene grandes implicaciones en la vida de los seres del suelo, de ahí el interés de estudiar los niveles de esta capa. El Pb que se acumula en la vegetación del ecosistema que rodea a las carreteras proviene principalmente de la atmósfera y también del suelo. Los mecanismos por los cuales el Pb entra en la planta no están muy claros. La mayoría de los autores consideran que la toma de Pb por vía aérea es la principal (1, 2, 25). El Pb que está adherido pero no incorporado al vegetal, se puede eliminar mediante lavado (5,16). Sin embargo, aún utilizando poderosas técnicas de lavado, ha sido imposible eliminar todo el Pb de la superficie foliar (45). Ter Haar (13) señala que aunque la contaminación que proviene de la atmósfera que rodea a la planta es importante, el suelo es la fuente principal de Pb de las partes comestibles de la mayoría de las plantas.

Existen escasas evidencias de que el Pb se trasloque de la superficie foliar al interior de la hoja. Aunque se desconozca un mecanismo para el transporte de Pb de la superficie foliar al interior de la planta, la presencia superficial no debe ignorarse, ya que estas plantas sirven para alimentar ganados, y pueden suponer una ingesta significativa del Pb por los animales (46). Mediante estudios hidropónicos (47), se ha encontrado que la toma de Pb por la planta es pasiva, que depende del pH del suelo y finalmente que es relativamente insensible a los inhibidores metabólicos. Parece ser que el Pb se localiza principalmente en la pared celular (48). Zinéahl (49) indica que el Pb tiene cierta movilidad en el interior de la planta bajo ciertas condiciones, y que la concentración de Pb en el interior es mucho mayor ante una toma de la misma cantidad de Pb vía raíz que con respecto a una toma por vía aérea a través de la superficie foliar. En cuanto a la identidad química del Pb en las plantas, se ha encontrado pirofosfato de plomo en raíces de

"Película donde se localiza el Cd. Una vez en la carretera, el Cd se desplaza a ambos lados mediante escolta. El Cd es sólo ligeramente soluble en medios acuosos asociados con aniones fosfato y carbonato que son muy comunes en el suelo (2). Por las mismas razones su movilidad a lo largo del perfil será escasa (6). Los escasos trabajos dedicados al cadmio muestran que el contenido de dicho metal disminuye con la distancia a la carretera y que además el gradiente de

concentración con respecto a la distancia sigue el siguiente orden:  $Cd > Pb > Ni$  (2, 8). Los niveles máximos encontrados en suelos aledaños a carreteras de alto tránsito oscilan entre .94 y 1.82 ppm (extracción con HCl 1 N) y de 40-60 ppm (digestión con una mezcla de HNO<sub>3</sub> concentrado y HF 1:1) (6). Contrariamente al caso del Pb, el Cd entra principalmente a la planta por la raíz (54). Es interesante resaltar que los cocientes de concentración Pb/Cd en el suelo, promediados a distintas distancias de la carretera, siempre excedieron los 13 valores de dichos cocientes en la vegetación. Esto indica que las plantas acumulan Cd preferentemente. Este efecto se reduce con un aumento del pH del suelo, lo cual indica que el Cd está sujeto en mayor medida que el Pb a los efectos asociados con un aumento de la saturación con bases de los complejos del suelo. Street y colaboradores (55) demuestran la influencia decisiva del pH del suelo en la toma de Cd por la planta. Un aumento en una unidad de pH puede suponer una disminución mayor del 50% en la toma del metal por la planta. Indican además que pH mayores de 7.25 limitan grandemente la solubilidad del cadmio en el suelo. Dentro de la planta, el Cd es bastante móvil; tiene tendencia a acumularse en las hojas (56). Asimismo los niveles de Cd en plantas fueron correlacionados significativamente con los contenidos de zinc y cobre en las mismas partes de la planta (57). Los niveles encontrados en pastos cercanos a las carreteras de alta densidad de tráfico van de 0.3 a 2.2 en base al peso.

Sección (8, 2). Níquel: No se tiene información sobre la forma química de los compuestos de Ni que pasan a la carretera. Al igual que el Cd, el Ni una vez presente en el pavimento, se desplaza a ambos lados debido a la escorrentía. Ninesly y colaboradores (58) estudiaron la movilidad del Ni en el suelo y comprobaron que se trataba de un elemento que ---Página Interrumpida--- tenía gran afinidad hacia la materia orgánica, formando con ésta complejos muy estables. Parece ser que esta unión ocurre a través de los grupos carboxílicos, fenólicos y amídicos. También puede asociarse con los complejos inorgánicos del suelo. Los niveles de Ni en suelos cercanos a las carreteras oscilan entre 4.7-7.4 ppm (extracción con HCl 1M). A medida que la distancia a la carretera aumenta, los niveles de Ni disminuyen progresivamente (2). Según Le Riche (59), una vez que el Ni entra en la planta, se acumula en las partes aéreas de la misma. La absorción del metal por la planta decrece ostensiblemente al aumentar el pH del suelo. Patterson (60) indica que la toma es casi nula a partir de valores de pH superiores a 7.7. El contenido de Ni en los pastos más próximos a la carretera oscila entre 3.8-5.0 ppm en base al peso seco (2). Efectos de los metales pesados en el biotopo del suelo La acumulación de metales pesados en los perfiles de ecosistemas naturales produce alteraciones en la descomposición de la materia orgánica y ciertas anomalías en el ciclo nutritivo de dicho ecosistema. Estas alteraciones son debidas a que tales metales pesados inhiben la acción de ciertas enzimas del suelo, además de causar intoxicaciones en los microorganismos que habitan en el suelo (61, 62). Estudios hechos por Tyler y colaboradores (63) indican que el Pb del suelo está relacionado con el ciclo del nitrógeno y con las transformaciones microbiológicas de Fe, P y S. ---Página Interrumpida--- En diversos trabajos se ha estudiado la fauna que vive en las proximidades de las carreteras de alta densidad de tráfico, observándose concentraciones altas de Pb, Cd y Ni en

Los animales. Gish y Christensen (8), muestran cómo las lombrices que viven en las zonas próximas a las carreteras poseen las concentraciones más altas, y que estas concentraciones a su vez estaban relacionadas con la densidad de tráfico. Las lombrices son depredadas por pájaros, anfibios y mamíferos lo que provoca la acumulación de metales pesados en tales animales. Quarles y colaboradores (3) obtuvieron conclusiones análogas a las de Gish y colaboradores trabajando con mamíferos inferiores.



## Efectos del Pb, Cd y Ni en las plantas

Según experimentos llevados a cabo por Bazzaz y colaboradores (64), las altas concentraciones de Pb en las plantas producen una disminución en el peso seco de estas. También informan que altas concentraciones de Pb, Cd y Ni frenan el intercambio de gases en las hojas. Los fenómenos de fotosíntesis y transpiración se reducen simultáneamente ante la presencia de tales metales, ya que estos afectan la apertura y el cierre de los estomas (65, 66).

Estudios acerca de la fotosíntesis del maíz y del girasol cultivados hidropónicamente, sugieren que la rapidez neta de la fotosíntesis disminuye grandemente con Cd, Ni y Pb siguiendo este orden en toxicidad (67).

16

La germinación de semillas se altera ante la presencia de Cd, Ni y Pb; concretamente la elongación radicular disminuye. El mecanismo de acción de estos metales se desconoce, pues la transferencia de carbohidratos desde los tejidos de almacén hasta las regiones de crecimiento activo es relativamente insensible a la presencia de metales pesados (67).

El Pb, el Cd y el Ni inhiben el transporte de electrones en las mitocondrias aisladas del maíz (68, 69). La inhibición sucede en una etapa temprana, probablemente durante la reacción de la dehidrogenasa inicial. Sin embargo, el Cd inhibe también la acción de la oxidasa final. Asimismo, la producción de ATP asociado a la transferencia de electrones se reduce por la acción del Pb y del Cd. Las altas concentraciones de Pb y las bajas concentraciones de Cd inhiben.

12 alargamiento de las raíces primarias. Los efectos tóxicos del Cd se atenuaron con la adición de Zn a la solución nutritiva del cultivo. Parece ser que el Cd actúa tóxicamente al reemplazar al Zn en conformaciones moleculares críticas. El Zn es un componente esencial en la estructura de los ribosomas, pero todavía no se ha determinado el tipo de asociación del Cd con los ribosomas (70). En estudios de significación ecológica hechos con líquenes, se informa que en áreas cercanas a autopistas donde los niveles de Pb en la atmósfera eran muy altos, el crecimiento de la especie *Pseudoparmelia baltimorensis* en su etapa juvenil era inhibido (71).

## Efectos de Pb, Cd y Ni en la salud humana

Los efectos nocivos de los metales pesados en el hombre se deben principalmente al poder acumulativo de estos, por lo cual la acción dañina suele manifestarse a largo plazo. La intoxicación por Pb (saturismo), es un ejemplo de una enfermedad corriente de origen ambiental. La mayoría de los casos de saturismo, se deben a la absorción y almacenamiento progresivo de pequeñas cantidades de Pb. El Pb ejerce su efecto principal en el sistema nervioso central y en el riñón (72). A escala molecular, perturba la biosíntesis de la hemoglobina, ya que inhibe la acción de la enzima 6-ácido aminolevulínico deshidratasa, la cual es imprescindible para la biosíntesis del anillo hémico (73). Parece ser que la intoxicación por Pb supone un aumento en los niveles de colesterol,  $\beta$ -lipoproteínas y  $\alpha$  y  $\gamma$ -globulinas, lo que aumenta las probabilidades de arterioesclerosis (74). El Pb está considerado como un agente potencialmente cancerígeno (75).

El Cd es un metal tóxico que tiene una vida media biológica muy prolongada. Se acumula principalmente en el hígado y en el riñón. Se combina con una proteína soluble de bajo peso molecular denominada tioneína que tiene gran afinidad por dicho catión. La síntesis de metaloproteínas es un mecanismo de defensa contra el Cd y otros metales pesados (76). Se ha demostrado que el Cd está

Implicado en la hipertensión (77), también causa bronquitis y enfisema pulmonar (78).

18 La manifestación de toxicidad debido al Cd más espectacular se observó al norte del Japón. Las intoxicaciones se debieron a la ingesta de arroz y soja con una elevada concentración de Cd (0.37 - 3.36 ppm). La enfermedad causada se llama Itai Itai (79). Es importante señalar que existe una relación significativa entre el contenido de Cd en la atmósfera y determinadas enfermedades cardiovasculares (80). El peligro del Ni se debe a que es un potente agente cancerígeno (75).

## 19 UBICACIÓN Y DESCRIPCIÓN DE LAS ZONAS DE MUESTREO

La investigación se llevó a cabo fundamentalmente en el área Oeste de Puerto Rico. Siendo la carretera número 2 la vía de mayor estudio, se muestreó la carretera 406 cerca de Rhasco para utilizarla como control. Finalmente, también se tomaron muestras en la carretera número 3 (Avenida 65 de Infantería), por ser ésta la de mayor tránsito de la Isla. A continuación en la Tabla 1 se indica el nombre en clave de cada zona, su localización y la orientación. En la Figura 1 se observa el mapa de la Isla con la ubicación de las distintas zonas. La región Oeste se caracteriza por sus llanuras interrumpidas por montañas pequeñas. Los suelos residuales son los que predominan en la zona: éstos se originan a partir de tobas andesíticas y serpentinita, No ocurren formaciones de calizas importantes (81). El clima se caracteriza por períodos de lluvia y sequía definidos. La precipitación pluvial anual oscila desde 1397 mm en Rincón a 2082 mm en el área de Mayagüez. Las lluvias más abundantes y de mayor intensidad ocurren de mayo a octubre, mientras que la sequía sucede de diciembre a marzo. La temperatura promedio de la región es de 27°C en verano y 23°C en el invierno (82). El viento de superficie en Puerto Rico es principalmente de componente Este, con leves variaciones entre el verano y el invierno, Se afecta por factores locales tales como la

## 20 Tabla

1. Nombre en clave y ubicación de las zonas muestreadas: Nombre en clave Pape2, P-3-9, P-8, Pos °-6, P-6-3, Po?, P-8-3, P-9, P10. Carretera km 2 var 2 va 2 150 2 133 2 133 2 159 2 159 2 159 3 9 3 9 3 9 406 1 orientación lado Oeste, lado Este, Jardín intermedio, lado Oeste, lado Este, lado Este, Jardín intermedio, lado Oeste, lado Norte, Jardín intermedio, Vado Sur, lado Oeste.

Desconocido texto codificado: "sepeasasanu seuoz sei ap ugioeaiqn e{ woo oDsy oguand ap edey "{ eanbEy 'SVOV3UIS3NW S¥NOZ © 23n0vAv ool OLwane une ys".

2. Topografía y efecto del mar y la tierra. Este último da lugar a las brisas marinas. En el área de

Mayagüez, se observa cómo a veces la brisa marina del Oeste vence la corriente del Este. Es de señalar que en la costa Oeste la brisa marina se opone al viento del Este por la tarde y está a favor durante la noche. En los Apéndices I y II se pueden ver las frecuencias mensuales (%) de la dirección del viento en el Aeropuerto de Mayagüez y en la Base Boringuen de Aguadilla. Aparte de la variación diurna descrita anteriormente, existe un ciclo diurno en la velocidad del viento: esta es máxima durante la tarde, que es cuando el calentamiento solar alcanza su mayor intensidad, creándose corrientes convectivas y turbulencias. La velocidad es mínima durante la noche. Con respecto al área de las zonas P-8 y P-9 (Avenida 65 de Infantería), es de destacar que son suelos de aluvi3n, donde los vientos predominantes provienen del Noreste y del Sureste, la precipitaci3n pluvial anual es de alrededor de 1905 mm y la temperatura promedio es de 28°C en el verano y de 24°C en el invierno. Es importante indicar que los datos acerca del viento, solo son aplicables a las zonas P-1, P-2, P-4 y P-5. A pesar de que todas las zonas presentaban una topografía plana o ligeramente ondulada, las zonas P-6, P-7, P-8 y P-9 estaban rodeadas de montañas muy cercanas, con lo cual no se puede aplicar una descripci3n general debido a los factores locales. En la Tabla 2 se indican los tipos de suelos clasificados.

23

Según la Séptima Aproximaci3n. Finalmente, las especies vegetales pertenecen al orden de las gramíneas, dominando las siguientes especies: *Chenchrus echinatus* L., *Sorghum halepense*, *Paspalum paniculatum* L. y *Stipa ichu*.

24 sosiasin S10siasin sposiasin syosyau3 uapio 53 Lnwnyodous >ynby 53 (nunyodou aunby saunpndoss DIAL squanbeanty 24dodL Day odnasgns ugsoeupxoudy IIA et o2}uagzuady yos soaxtw 'osoLtrouy seuey o24uagyads yoss "oaxtu \*OS0I[pouy seuey opie, saad;yos} \*02194u shoes 'osortpoay Seapatd os¥ oopuagquedyyoss 'opyogou o3xyu 'ours osot09 ee ismes o1ans ap ayuas upBas solans ap uppoesisiseiy "2 eLgeL and te puoz

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Toma de muestras:

Se tomaron las muestras de suelos y plantas en ambos lados de la carretera a las siguientes distancias en línea perpendicular al trazado de la vía: 3.3, 10.0, 20.0 y 33.3 m más una muestra de fondo situada a más de 100 m. En algunas ocasiones, se tomaron muestras a 66.6 m. La toma de suelo fue superficial, con una profundidad máxima de 5 cm. También se hizo un perfil en cada lado muestreando a distintas profundidades (0-5, 5-10, 10-15 y 15-20 cm). Cuando hubo un jardín intermedio entre ambos lados, se tomaron también muestras de suelo y planta. De la planta solamente se muestreó la parte. Todas las muestras se almacenaron en bolsas plásticas y se llevaron a una cámara frigorífica a una temperatura de 4°C. Todos los lugares escogidos presentaron una topografía variada, si bien, en algunos casos había una ligera inclinaci3n hacia abajo en los primeros 20 metros. Se evit3 la presencia de árboles, pues estos hacen de barrera protectora frente a los agentes contaminantes (83). Las muestras de suelo se dejaron secar al aire. Una vez secas, se molieron en un mortero de porcelana y se pasaron por un tamiz de 2 mm de ojo. Hecho esto, ya se pudo comenzar a hacer los distintos análisis. Las muestras de plantas se

secaron en un horno a 95°C

durante 2 días por lo menos. Una vez secas, se molieron en una licuadora cuyas aspas...

Eran de acero inoxidable. Una vez pulverizadas, las muestras vegetales se volvieron a secar en el horno a 95°C; antes de pesar se dejaron enfriar en un desecador. En las muestras de suelo se determinaron algunas propiedades como pH, materia orgánica, carbonatos y textura, que están relacionadas con la dinámica de los metales pesados en el suelo, y con su entrada a la planta. Por último, en las muestras de suelo y de planta (sin lavar), se determinaron espectrofotométricamente los niveles de Pb, Cd y Ni. A continuación se explica con detalle cada una de las determinaciones. En las zonas P-8 y P-9 se determinaron los niveles de Pb, Cd y Ni de las muestras de plantas lavadas durante una hora con agua corriente y posteriormente con agua destilada.

Grado de acidez (pH): El pH del suelo se determinó por el método del punto pastoso (84). Se usó un medidor de pH Corning equipado con un electrodo combinado de vidrio y calomelanos. Antes de comenzar las lecturas de pH, se esperó un tiempo mínimo de una hora para que se estableciese el equilibrio entre el suelo y la disolución. Se le hizo la medida de pH a todas las muestras de suelo.

Carbonatos: Los carbonatos alcalinotérreos se determinaron mediante una neutralización ácida, cuyo procedimiento es el siguiente (85): Se colocan 5 g de suelo seco y pasado por un tamiz de 2mm en un matraz Erlenmeyer de 150 ml, se añaden a continuación 25 ml de HC 1 M y se deja reposar durante 24 horas; se filtra y se lava el ácido del suelo con agua. A continuación se determina la cantidad de ácido no consumida mediante una valoración con NaOH 1M previamente factorado con ftalato ácido de potasio. Se usó fenolftaleína como indicador. El % de CaCO se calculó usando la siguiente ecuación:  $CO_2 \text{ equ} = (\text{meq de HC1 añadido} - \text{meq NaOH gastado}) * CaCO_3 \text{ equivalente en \% peso de la muestra en g}$ . Así se calcula la alcalinidad total expresada como % de carbonato. Estos valores son ligeramente superiores a los reales ya que hay otras sustancias en el suelo que pueden reaccionar con.

El ácido. Materia orgánica. El carbono se encuentra en los suelos formando parte de cuatro tipos de materiales orgánicos y minerales: 1. Carbonatos minerales, principalmente CaCO<sub>3</sub>. 2. Formas muy condensadas próximas al carbono elemental (carbón vegetal, grafito, hulla). 3. Residuos de plantas, animales y microorganismos más o menos descompuestos, denominados "humus". 4. Residuos orgánicos poco alterados, que sufren descomposiciones bastante rápidas en el suelo. El carbono orgánico total incluye las tres últimas formas. La materia orgánica químicamente activa es un factor fundamental en la génesis del suelo.

Para esta determinación se siguió el método propuesto por Walkey y Black (84), que consiste en una oxidación química del carbono orgánico del suelo mediante un exceso de dicromato potásico normal en medio fuertemente sulfúrico, utilizando el calor de disolución de este ácido para facilitar la oxidación que tiene lugar:



El exceso de dicromato se valora con sulfato ferroso amoniacal en presencia de ácido fosfórico, usando ferroina como indicador. El procedimiento es el siguiente: Se pesa 1 g de suelo seco y

pasado por un tamiz de 2 mm. Se añaden 10 ml de  $K_2Cr_2O_7$  1N y seguidamente se agregan 20 ml de  $H_2SO_4$  concentrado, se agita vigorosamente y se deja enfriar media hora por lo menos, al mismo tiempo se prepara un blanco con el que se sigue el mismo procedimiento. A continuación se lleva el volumen a 200 ml con  $H_2O$  destilada y se añaden 10 ml de ácido fosfórico al 85%, antes de comenzar la titulación se añaden 10 gotas de ferroina. Se valora el dicromato no consumido con una solución de sulfato ferroso amoniacal 0.5N. El % de materia orgánica se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$SM. O. = 10 (T - S/5) * 1.34$$

donde T = valoración de la muestra (ml de solución ferrosa). S = valoración del blanco (ml de solución ferrosa).

Textura. Por tratarse del mismo tipo de suelo en las diferentes distancias a la...

Carretera a partir de 20 m, se prepara una muestra promedio mezclando cantidades alícuotas de suelo de distintas distancias a partir de 20 metros. Se emplea el método de Bouyoucus (86), cuyo procedimiento es el siguiente: Se pesan 50 g de suelo, previamente seco y pasado por un tamiz de 2mm. A este suelo se le añade  $H_2O$  y 50 ml de dispersante, que consiste en una mezcla de 35.7 g de hexametáfosfato sódico y 7.94 g de carbonato sódico en 1 l de disolución. Se agita vigorosamente la muestra tratada con el dispersante, luego se pasa esta disolución a una probeta especialmente aforada donde se vuelve a agitar de nuevo. Acabada la agitación se toma la temperatura y se hace una lectura con el hidrómetro a los 40s. De esta manera se conoce la cantidad de limo y arcilla que hay en la suspensión. A las 2 horas, se hace una nueva lectura con el hidrómetro y se toma la temperatura, determinándose así la cantidad de arcilla en suspensión. La fracción arena se obtuvo por diferencia. Dividiendo la lectura corregida del hidrómetro por el peso de la muestra en gramos y multiplicando por 100, se obtiene el porcentaje del material que permanece en suspensión. Determinación de la concentración de Pb, Cd y Ni extraíble con HCl 1, en suelos. Para determinar Pb, Cd y Ni en suelos, primeramente hay que hacer una extracción de tal manera que se disponga de dichos elementos en la disolución. El agente extractante usado fue HCl 1N, ya que según estudios de Samuelson (87), la formación de complejos solubles de Pb(II), Cd(II) y Ni(II) es máxima a esa concentración de ácido. Se descartó el uso de agentes orgánicos para evitar interferencias. La extracción se hizo de la siguiente manera: a 25g de suelo seco y pasado por un tamiz de 2 mm se le añadieron 50 ml de HCl 1 N. Se dejó reposar la mezcla durante 24 horas, después de lo cual se agitan las disoluciones en un agitador de vaivén Burrel durante una hora. Después de esto se filtra la mezcla y se conserva el filtrado en envases de nalgono. De esta

Fuente: lámpara sencilla de cátodo hueco

Corriente (mA)

Longitud de onda (nm)

Apertura (nm) combustible

Presión (psig)

Flujo (l/min) oxidante

Presión (psig)

Flujo (l/min)  
Velocidad de aspiración (ml/min)  
Expansión de escala  
Concentraciones estándares (ppm)  
Sensibilidad (ppm)

Plomo Pb u 283.3 1.0 Acetileno 5 5 Aire 30 25 4.0 n 0-20 0.6

Cadmio Ca u 228.8 1.0 Acetileno 5 5 Aire 30 25 4.0 x2 0-0.5 0.03

Níquel Ni 18 232.0 0.3 Acetileno 5 5 Aire 30 25 4.0 x2 0-1.0 on

33 vuelve a evaporar hasta un volumen de 3 ml. Una vez enfriada la mezcla, se filtra para eliminar pequeñas cantidades de sólidos cerosos, llevando las disoluciones a un volumen final de 10 ml con agua destilada. Cada vez que se hizo la digestión de una serie de muestras, se prepararon 2 blancos que siguieron los mismos pasos que las muestras. Preparadas las muestras, se determinaron las concentraciones de Pb, Cd y Ni análogamente al caso de las muestras de suelo. Es importante indicar que se siguieron los tratamientos recomendados por la E. P. A. para la cristalería usada (88).

### 34 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 4, se muestran los valores del % de materia orgánica, pH, carbonatos y textura de las distintas zonas estudiadas. En el caso del % de materia orgánica, carbonatos y textura, los valores corresponden a muestras promedio preparadas mezclando cantidades alícuotas de suelos tomados a diferentes distancias, excluyendo de la mezcla las muestras más cercanas a la carretera. En cuanto al pH, los valores corresponden a la media de los valores individuales a partir de 20 metros de distancia a la carretera, ver Tabla 5. La exclusión de las muestras que estén a menos de 20 metros de distancia a la carretera, es debido a que los suelos están muy afectados por la proximidad de la carretera y sus propiedades no son representativas de la zona estudiada. Los % de materia orgánica.

Comenzaron a alcanzar valores francamente altos, sobre todo en las zonas P-6, P-7, P-8, P-9 y P-10. En cambio, los niveles de carbonatos son muy bajos y a veces prácticamente inexistentes. Las texturas de todas las zonas no difieren mucho entre sí, predominando los suelos franco arcillosos y arcillosos: esto indica que el tamaño de las partículas es bastante pequeño, siendo esta una condición que favorece la retención de los metales por el suelo. Los valores de las muestras de las zonas intermedias (isletas) P-3-J, P-6-J y P-8-J difieren bastante de los valores a ambos lados de la carretera; esto es debido a que los suelos.

Tabla 4.2 de materia orgánica, pH, CaCO<sub>3</sub> y textura de las zonas muestreadas.

Zona	xm	pH	CaCO <sub>3</sub>	Textura
---	---	---	---	---
P-1	1.92	6.15	3.5	Fe

P-2 | 2.37 | 5.50 | 2.0 | FeAc  
 P-3-d | 8.37 | 7.50 | 17.2 | -  
 P-4 | 3.45 | 4.78 | 0.0 | Ac  
 P-5 | 2.06 | 5.51 | 0.0 | Ac  
 P-6 | 5.77 | 5.20 | 0.0 | Ac  
 P-6-9 | 6.75 | 7.20 | 6.0 | -  
 P-7 | 5.58 | 5.35 | 2.5 | F-Ac  
 P-8 | 4.99 | 6.85 | 3.6 | Fae  
 P-8-3 | 5.12 | 7.35 | 6.3 | -  
 P-9 | 4.40 | 4.30 | 2.3 | Ac-Ar  
 P-10 | 6.29 | 4.55 | 0.0 | Ac

Valores de muestras promedio y valores medios de muestras.

Los valores de las muestras de los jardines intermedios son diferentes. El pH de las zonas es ácido a excepción de la zona P-8. En la Tabla 5 se ve cómo generalmente, a medida que la distancia a la carretera aumenta, el pH disminuye. Esto se debe a que en los lugares próximos a las carreteras, las distintas sustancias que se utilizaron en la construcción de estas, provocaron un aumento del pH. También se observa que el pH de los lados opuestos son similares, excepto en las zonas P-8 y P-9. Esto es explicable, ya que la zona P-8 es un lugar sin cultivos mientras que la zona P-9 había sido cultivada, y por tanto, tratada con abonos que pudieron provocar la disminución del pH, entre otros factores. Antes de realizar los análisis de los metales en el suelo y la vegetación, se estudió la precisión de los análisis. Para la determinación de los metales extraíbles con HCl 1 N en suelos, se estimó la precisión mediante el análisis de réplicas de una muestra de suelo. Los

Los resultados de la Tabla 6 indican que la precisión del 12% es muy aceptable en los análisis de los tres metales. En el caso de la determinación de los contenidos totales de los metales en plantas, se utilizó "National Bureau of Standards orchard leaves No. 1571" para estudiar la precisión y el porcentaje de recuperación del método usado. En la Tabla 7 se observa que los resultados son bajos para el caso del Pb, con un 89% de recuperación. En los casos de Cd y Ni se obtuvo 109% y 100% respectivamente. La baja recuperación en

37 Tabla 8. Valores de pH de las muestras de suelo a las diferentes distancias desde las carreteras. Distancia a la carretera (metros) Joma 3.3 10 20 33,366.68 fondo Pa 7.25 7.006.106.0005 ig 40 P2730 6.60 5.55 4.80.95 P4755 4.904.900 - - PS 7.35 4.80 5.006.755 - - PG 7.200 7.15 5.90 5.25ags P7730 6.305.804.7065 5.10 P@ 7.807.207.2573 -- 6.00 P9760 7.28 4.50.00 6.35 P1000 4.55 4.60 4.50 4.60 - 4.60

38 Tabla 6. Precisión de los análisis de suelos. Metal Número de réplicas = & sd Precisión 12 95.2 2.6 2.7% cd "4 0.30 0.01 3.3% 4 12 5.6 0.2 3.58 Tabla 7. Análisis de National Bureau of Standards (NBS) orchard leaves n. 1571. Número de réplicas Valor certificado Valor obtenido Pb, ppm n ast3 4ot3 Cd, ppm 5 0.11 + 0.02 0.12 0.05 Ni, ppm 7 1.3 \$0.2 1.3 \$0.8

39 El análisis de Pb es bajo debido a que parte del metal se acumula y almacena en la pared celular (48) y la digestión no es lo suficientemente fuerte como para disolver todo el metal. El estadístico usado en la Tabla 7 es 2 desviaciones estándar para el análisis realizado en la investigación y 2 desviaciones estándar o el intervalo completo de los valores observados en los datos certificados de "National Bureau of Standards". Contenidos de metales en suelos y plantas. En las Tablas 8-12 se pueden ver los niveles de los metales Pb, Cd y Ni en las distintas zonas y su variación con la distancia a la carretera. Esto último se observa mejor en las correspondientes Figuras 2-27, donde el eje de abscisas

Es la distancia a la carretera en metros y el eje de ordenadas el contenido promedio del metal en ppm. Este valor promedio se obtiene de dos valores, ya que de cada muestra se hizo un duplicado. Estudio de la distribución del Pb en el suelo: Los niveles de Pb en el suelo disminuyen claramente a medida que aumenta la distancia a la carretera. En las zonas P-4 (Tabla 9 y Figura 4) y P-8 (Tabla 11 y Figura 8) el contenido de Pb a 10 m es menor que a 20m; este tipo de anomalía ha sido observada en algunos trabajos (35). La razón más probable es que existe un desnivel inicial entre la carretera y la zona, lo que provoca que por escorrentía el Pb del suelo. Es interesante observar que esta anomalía no sucede.

Tabla 8. Variación de los contenidos promedio de Pb, Cd y Ni con la distancia a la carretera en las zonas P-1 y P-2

Contenido promedio (ppm)

Distancia a la Zona Metal carretera (m) Suelo Planta P-1 Pb 3.3 10.0 20:0 33.3 66.6 fondo Cd 3.3 10.0 20:0 33.3 66.6 fondo Ni 3.3 10.0 20:0 33.3 66.6 fondo P-2 Pb Cd Ni 3.3.

Tabla 9. Variación de los contenidos promedio de Pb, Cd y Ni con la distancia a la carretera en las zonas P-4 y P-5

Contenido promedio (ppm)

Distancia a la Zona Metal carretera (m) Suelo Planta P-4 Pb 3.3 10.0 20:0 33.3 Cd 3.3 10.0 20:0 33.3 Ni 3.3 10:0 20:0 33.3 P-5 Pb 3.3 10:0 20:0 33.3 Cd 3.3 10:0 20:0 33.3 Ni 3.3 10:0 20:0 33.3.

Tabla 10. Variación de los contenidos promedio de Pb, Cd y Ni con la distancia a la carretera en las zonas P-6 y P-7

Contenido promedio (ppm)

Distancia a la Zona Metal carretera (m) Suelo Planta P-6 Pb 676 128 168.9 99.9 58.5 Cd 0 0 0 0 0 Ni 60 13. 20. 7 6. 3. P-7 Pb 913 102 29.0 34.1 18:3 Cd 0.85 0:30 0:36 0:34 0:28 Ni 3.3 63.1 10:0 12:0 20.0 6:8 33.3 13.6 66.6 35 fondo 16.

Tabla 11. Variación de los contenidos promedio de Pb, Cd y Ni con la distancia a la carretera en



las zonas P-2 y P-9

Contenido promedio (ppm)

Distancia a la Zona Metal carretera (m) Suelo Planta

I'm sorry, but the text you provided appears to be a mixture of numerical data and sentences in Spanish. It is unclear what needs to be fixed. Could you please provide more context or instructions?

Para estudiar el efecto del viento, se observa (ver Figuras 2-5) que los niveles, o mejor dicho las áreas de descarga de Pb en suelo son mayores en los lados Oeste. El lado Oeste (1.10), P-2 lado Este (0.74) y P-4 lado Oeste (0.74), P-5 lado Este (0.56). En efecto, con los datos tomados del Aeropuerto del Manf en Mayaguez y de la Base Borinquen en Aguadilla (ver Apéndices I, II), se deduce que el viento dominante es de componente Este, y lógicamente se produce una mayor contaminación en los lados Oeste. Estos resultados son también una prueba importante de que gran parte del Pb llega al ecosistema por vía aérea.

Estudio de la distribución del Pb en las plantas: En todas las zonas se observa invariablemente que los contenidos de Pb en las plantas disminuyen a medida que la distancia a la carretera aumenta (ver Tabla 8-12 y Figuras 3, 5, 7,9 y 27). Los niveles más altos se alcanzaron en las zonas P-8 y P-9 con 311 y 208 ppm de Pb respectivamente a 3.3 m de distancia. El efecto del viento también se puede observar en el caso de las plantas; P-1 lado Oeste (0.17), P-2 lado Este (0.11) y P-4 lado Oeste (0.16), P-5 lado Este (0.03). En efecto, hay una mayor contaminación en las zonas situadas al Oeste. Los niveles encontrados en las plantas se consideran muy altos; debe tenerse en cuenta que la planta puede acumular grandes cantidades de Pb en un periodo corto de tiempo. Los niveles en los lugares de fondo, son similares, oscilando entre 29 ppm en la zona P-2 a 9.2 ppm de Pb en la zona P-8, los cuales son considerados como normales.

En las zonas P-8 y P-9 (ver Tabla 11) se hizo un lavado de las plantas con agua, y se observa cómo a medida que la distancia a la carretera aumenta, el Pb eliminado por lavado disminuye. Este tipo de observación ha sido recogida en la Figura 2. Contenido de Pb en suelos de las zonas P-1 y P-2 y la Figura 3. Contenido de Pb en plantas de las zonas.

P-1 y P-2

Distancia a la primera carretera (m) Figura 4. Contenido de Pb en suelos de las zonas P-4 y P-5 & concentración de Pb (pp) Distancia a la carretera (m) Figura 5. Contenido de Pb en plantas de las zonas P-4 y P-5

49 “el 5 P-7 2004 P-6 Fondo de Barwa Distancia a la carretera (m) Figura 6. Contenido de Pb en suelos de las zonas P-6 y P-7 Fondo Distancia a la carretera (m) Figura 7. Contenido de Pb en plantas de las zonas P-6 y P-7

50 Fondo Distancia a la carretera (m) Figura 8. Contenido de Pb en suelos de las zonas P-8 y P-9

### 3 (ppm) 3 Concentración de Pb Figura 9. Contenido de Pb en plantas de las zonas P-8 y P-9

Según trabajos anteriores (34, 5). La explicación que se da a este hecho es que el Pb se emite a la atmósfera con un tamaño de partícula variable. Las partículas mayores de 9 micras se depositan rápidamente, las medianas, entre 1 y 9 micras, se mantienen en la atmósfera más tiempo, pero no el suficiente para recorrer una distancia larga. Por último, las partículas menores de 1 micra, permanecen en la atmósfera un periodo de tiempo significativo y pueden desplazarse recorriendo varias distancias (89, 26, 43).

Las plantas más cercanas a la carretera reciben un aporte importante de partículas gruesas, que debido a su tamaño difícilmente pueden incorporarse al interior de la planta, y por tanto, son fáciles de eliminar mediante un lavado. En cambio, las plantas lejanas a la carretera reciben sólo partículas de tamaño pequeño, que sí se pueden incorporar al interior de la planta, y que son más difíciles de eliminar por lavado.

Estudio de la distribución de Cd en el suelo. La variación de los niveles de Cd en el suelo con respecto a la distancia a la carretera sigue un patrón muy similar en todas las zonas. A 3.3 m los contenidos de Cd en el suelo son los más altos, para descender rápidamente a un valor más o menos constante.

Tablas 8-12 y Figuras 10, 12, 14, 16, 26. La zona P-9 es una excepción, pues los valores van disminuyendo paulatinamente, alcanzándose el contenido constante a 33.3 m de distancia. Los niveles informados son muy similares a los dados a conocer en la literatura (1-1).

Las concentraciones de Cd en los lugares de fondo oscilan entre 0.07 ppm en la zona P-10 y 0.39 ppm en la zona P-9. Estas diferencias son demasiado altas, y se puede afirmar que el suministro de Cd a partir de la roca madre es muy importante y que puede enmascarar la posible contaminación procedente de los automóviles. El viento no ejerce ningún tipo de efecto, ya que las áreas de descarga de Cd son muy similares a ambos lados de la carretera: P-1 lado Oeste (0.39), P-2 lado Este (0.38) y P-4 lado Oeste (0.26), P-5 lado Este (0.30). Este es el resultado esperado, ya que el Cd se transporta a través del suelo mediante escorrentía.

#### Estudio de la distribución de Cd en las plantas

La variación de los contenidos de Cd en las plantas con respecto a la distancia a la carretera no siguen el mismo patrón que en el caso de los suelos (ver Tablas 8-12 y Figuras 1, 13, 15, 17, 2). Un factor muy importante en la toma de Cd por la planta es el pH del suelo. Está demostrado que los pH ácidos favorecen la entrada del metal a la planta (55, 57). En las zonas estudiadas se observa que el pH disminuye de forma importante con la distancia a la carretera (ver Tabla 5). Se tienen pues dos efectos que deben gobernar la distribución del Cd: la distancia a la carretera y el pH del suelo. Otro factor muy importante que no se controló totalmente es que las distintas especies de gramíneas tienen capacidades de absorción de Cd diferentes.

Figura 10. Contenido de Cd en suelos de las zonas P-1 y P-2.

Figura 11. Contenido de Cd en plantas de las zonas P-1 y P-2.

Conc. Cd (ppm) 3 8.

Distancia a la carretera (m) Figura 12. Contenido de Cd en suelos de las zonas P-4 y P-5 P-4 P-5  
'Conc. Cd (ppm) Distancia a la carretera (m) Figura 13. Contenido de Cd en plantas de las zonas P-4 y P-5

Conc. Cd (ppm) Fondo SS Se Distancia a la carretera (m) Figura 14. Contenido de Cd en suelos de las zonas P-6 y P-7 Conc. Cd (ppm) Fondo Distancia a la carretera (m) Figura 15. Contenido de Cd en plantas de las zonas P-6 y P-7

Conc. Cd (ppm) P-8 P-9 Fondo Distancia a la carretera (m) Figura 16. Contenido de Cd en suelos de las zonas P-8 y P-9 Distancia a la carretera (m) Figura 17. Contenido de Cd en plantas de las zonas P-8 y P-9

Se observa que en las zonas P-1 y P-2 los valores de Cd más altos ocurren a 33.3 m. En las demás zonas, el valor más alto se alcanzó a 3.3 m, pero la distribución de estas zonas vuelve a tener un máximo a distancias intermedias, donde la acidez del suelo es apreciable. Se destacan los valores altos encontrados en la mayoría de las zonas, por ejemplo, 2-47 ppm en la zona P-6 a 3.3 m y 1.67 ppm en la zona P-2 a 33.3 m. Estos valores sobrepasan por mucho los valores considerados como normales. Los contenidos de Cd en los lugares de fondo oscilan entre 0.13 ppm en la zona P-6 y 0.32 ppm en la zona P-9. Con el resto de los valores en conjunto, las diferencias no son importantes como ocurrió en el caso del suelo. Los niveles hallados en plantas lavadas de las zonas P-8 y P-9 muestran que a medida que aumenta la distancia a la carretera, la cantidad de Cd eliminada por lavado es menor, con excepción de la muestra de fondo de la zona P-9. No se encuentra explicación a esta disminución pues en teoría no debería ocurrir, ya que el Cd pasa a la planta casi exclusivamente a través de la raíz. Estudio de la distribución de Ni en el suelo En las Tablas 8-12 y Figuras 18, 20, 22, 24, 26, se puede ver que la variación de la distribución del Ni en el suelo con respecto a la

Tablas 8-12 y Figuras 19, 21, 23, 25, 27 destacan que la irregularidad es mayor; ya no se obtienen los contenidos más altos a 3.3 m. Incluso a esa distancia, se encontró el nivel más bajo, como es el caso de la zona P-5. El pH del suelo es un factor importante en la absorción del metal por la planta, pues cuando el pH es bajo, las plantas toman mayor cantidad de Ni. En la zona P-5, la disminución del pH va acompañada de un aumento de Ni en la planta. También, a partir de ciertos valores de pH, la absorción del metal puede quedar restringida (55). No se observa un gradiente de concentración como en el caso del suelo. Estos resultados no dan pie para afirmar que exista una contaminación de Ni procedente de la carretera. Los contenidos hallados en las plantas lavadas de las zonas P-8 y P-9 (ver Tabla 11) muestran que hay una disminución del metal al lavar la planta. Como el Ni entra a la planta vía raíz, no es fácil explicar por qué se elimina al lavar. Se puede pensar que al lavar, el Ni que entró a la planta de forma pasiva, puede volver a salir de la

misma.

8 conc. Ni (ppm) Todo a Fondo Distancia a la carretera (m) Figura 18. Contenido de Ni en suelos de las zonas P-1 y P-2

Figura 19. Contenido de Ni en plantas de las zonas P-1 y P-2

Figura 20. Contenido de Ni en suelos de las zonas P-4 y P-5

Figura 21. Contenido de Ni en plantas de las zonas P-4 y P-5

Figura 22. Contenido de Ni en suelos de las zonas P-6 y P-7

Figura 23. Contenido de Ni en plantas de las zonas P-6 y P-7

Figura 24. Contenido de Ni en suelos de las zonas P-8 y P-9

Figura 25. Contenido de

Ni en plantas de las zonas P-8 y P-9

LT x e a peas Ty, Caw Fondo BO 3H Pongo

Distancia a la carretera (m)

Figura 26. Contenido de Pb, Cd y Ni en suelos de la zona P-10

Pb (ppm) con. Bee fondo fondo fondo

Distancia a la carretera (m)

Figura 27. Contenidos de Pb, Cd y Ni en plantas de la zona P-10

Manera. Estudio de los niveles de Pb, Co y Ni en los suelos y las plantas de las isletas. En la Tabla 13 se observa que los niveles de Pb en los suelos y las plantas son mayores que los encontrados en los lados colindantes. La causa principal es que la zona intermedia recibe de una forma más directa la descarga de los vehículos que circulan en ambas direcciones. También son mayores porque la muestra se encontraba a menos de 1 m del firme de la carretera. Es importante señalar la gran cantidad de Pb que acumulan las plantas, teniendo en cuenta que la hierba es cortada periódicamente. Los niveles de Cd no difieren mucho de los encontrados en ambos lados de la carretera (ver Tabla 13). La razón por la cual no son mayores es el escalón que evita el movimiento del metal hacia la zona ajardinada en cierta manera. Exactamente lo mismo se puede decir del Ni. Los valores obtenidos están dentro de los intervalos encontrados por Ward y colaboradores (35) en las isletas ajardinadas de Nueva Zelanda.

Estudio de la variación de los contenidos de Pb, Cd y Ni con la profundidad en un perfil de suelo.

En las Tablas 14-16 se muestran los contenidos de Pb, Cd y Ni a diferentes profundidades. En las zonas P-8, P-9 y P-10, se hizo el perfil a 10 m de distancia por considerar que a 20m el efecto de la carretera no era lo suficientemente importante.

Tabla 12 Contenidos de Pb, Co y Ni en el suelo y la vegetación de jardines céntricos.

Contenidos de Pb, Cd y Ni (ppm)

Zona Metal Suelo Plantas densidad de tráfico (vehículos por día)

P-3 Jardín Pb 481 Cd 1.00 Ni 0.70 24680

P-6 Jardín Pb 1204 Cd 221 Ni 0.25 40000

P-8 Jardín Pb 1427 Cd 0.91 Ni 0.72 72250

---Page End---

Con la profundidad para el Pb y el Cd. Estudio de la relación entre la densidad de tráfico y la contaminación de suelos y plantas con Pb, Cd y Ni. Los contenidos más altos de un metal en una zona no son indicativos del nivel de contaminación de esta. La descarga total del metal que sufre la zona será un parámetro más adecuado. Para calcular este se hace una integración gráfica de la curva de distribución del metal con respecto a la distancia, determinándose el área bajo la curva con un planímetro. Se puede calcular la descarga del metal a diferentes distancias. En la investigación se escogió 33.3 m, ya que a partir de esta distancia, el efecto de la densidad de tráfico es más marcado. Las áreas así calculadas son relativas. Como la densidad de tráfico afecta a ambos lados, se sumaron las áreas individuales de las zonas opuestas. A continuación se determinaron los coeficientes de correlación entre las áreas que corresponden a las descargas de los metales en el suelo y las plantas con respecto a la densidad de tráfico.

En el caso de la zona P-10, en la que solo se muestra un lado de la carretera, se multiplicó por 2 el área de la descarga. En las Tablas 17, 18, 19 se observan los valores individuales de las áreas de descarga para suelos y plantas y en las siguientes columnas las sumas de tales áreas que se relacionarán con las respectivas densidades de tráfico. En las Figuras 28, 29 se representan gráficamente para el caso del Pb las relaciones entre las áreas de las descargas en suelos y plantas con respecto a la densidad de tráfico. Se observa que la relación entre la densidad de tráfico y la descarga de Pb en el suelo y en las plantas es muy significativa ( $P < 0.01$ ). Este hecho apoya aún más la tesis de que el Pb proviene de la carretera. En cambio la relación resultó no ser significativa para los casos del Cd y del Ni tal como se observa en las Tablas 18, 19. Esto no indica que se pueda afirmar que el Cd y el Ni no provengan del tránsito rodado, ya que hay otros factores.

Las plantas y la densidad de tráfico.

7% Estudio de la relación entre las áreas de la descarga de Pb, Cd y Ni en suelos y plantas. Es interesante relacionar los contenidos de los metales extraíbles con HCl 1 N en el suelo con los

contenidos totales de los metales en las plantas. Como se reseñó anteriormente, es preferible utilizar como parámetro el área de la descarga del metal. En la Figura 30 se observa cómo en el caso del Pb, existe una relación muy significativa. Esto indica que la extracción con HCl 1 N puede ser útil para interpretar la contaminación del suelo.

En cuanto a los resultados obtenidos para el Cd (ver Figura 31), estos indican que existe una relación significativa, aunque no tanto como ocurría con el Pb. John y colaboradores sugieren que extrayendo con NH<sub>4</sub>Ac 1 N la correlación será mucho mayor (57).

Finalmente, en el caso del Ni, no existe relación entre ambos parámetros. Esto era de esperar, teniendo en cuenta que los suelos estudiados son muy ricos en Ni. El coeficiente de correlación fue de 0.076; este valor indica que la relación es prácticamente nula. Es interesante observar que los valores obtenidos en las zonas P-4 y P-5 son los responsables de que no hubiese buena correlación.

Estudio de la relación entre los cocientes de concentración Pb/Cd en suelos y plantas. Los cocientes de concentración Pb/Cd del suelo promedios en todas las distancias, exceden los valores correspondientes.

$r = 0.977$  ( $P < 0.01$ )

Área de la descarga de Pb en el suelo

Área de la descarga de Pb en las plantas

Figura 30. Relación entre el área de la descarga de Pb en el suelo y el área de la descarga de Pb en las plantas. ( $p < 0.10$ ).

Área de la descarga de Cd en el suelo

Área de la descarga de Cd en las plantas

Figura 31. Relación entre el área de la descarga de Cd en el suelo y el área de la descarga de Cd en las plantas.

Estos cocientes Pb/Cd en las plantas (ver Tabla 20) indican que las plantas acumulan preferentemente Cd. Estos datos confirman los.

Resultados obtenidos por Motto y colaboradores (1). Esta disminución del cociente de concentración Pb/Cd es muy interesante desde el punto de vista toxicológico, ya que el valor del cociente en la dieta normal humana en los Estados Unidos es de 13 (54), 2 en el cuerpo humano y 0.04 en órganos como el hígado y el riñón (89). La absorción de Cd por la planta debe afectarse más que la del Pb al variar algunas de las propiedades de los suelos tales como la textura, ya que el Cd entra a la planta principalmente por la raíz. En la Tabla 20 se relaciona el cociente Pb/Cd suelo: Pb/Cd planta con el % de arcilla que se obtuvo al determinar la textura del suelo. Encontré que existe una correlación significativa, el coeficiente de correlación fue 0.622 ( $P < 0.05$ ). ---Página en blanco--- ---Página en blanco--- conclusiones Los niveles máximos de Pb, Cd y Ni en el suelo y en la vegetación aledaños a las carreteras de Puerto Rico son comparables y a veces superiores a los hallados en Estados Unidos y en Europa. Esto puede suponer un serio peligro para la vida del ecosistema que rodea a las carreteras. El área de la descarga de Pb y Cd a lo largo de una línea perpendicular a la carretera resultó ser un indicador más apropiado del grado de contaminación

que los niveles más altos de dichos metales. Los contenidos de Pb, Cd y Ni en los suelos (extracción con HCl 1) y los contenidos de Pb en la vegetación disminuyen según aumenta la distancia a la carretera. Sin embargo, los contenidos de Cd y Ni en la vegetación no presentan un gradiente regular de concentración con la distancia a la carretera. Las áreas de las descargas de Pb en los suelos y en la vegetación están muy significativamente correlacionados con la densidad de tráfico, siendo esta la primera vez que se demuestra este hecho sobre una base estadística firme. Las áreas de las descargas de Pb y Cd en los suelos (extracción con HCl 1N) están significativamente correlacionados con las áreas de las descargas de Pb y Cd en la vegetación, lo cual indica que esta extracción.

De Puerto Rico, Negociado de Vehículos de Motor. (1978). Registro de vehículos de motor por municipio y categoría al 30 de junio de 1978. Gish, C.D. y Christensen, R. E. (1973). Cadmium, nickel, lead, and zinc in the earthworms from roadside soil. *Environ. Sci. Technol.*, 7, 1060-1062. Cannon, H. L. y Bowles, J. M. (1962). Contamination of vegetation by tetraethyl lead. *Science*, 37, 765-766. Leh, H. O. (1966). Contamination of plants by lead. *Gesunde Pflanzen*, 18, 21-24. Daines, R.H., Motto, H. L. y Chilko, D. M. (1970). Atmospheric lead: its relationship to traffic volume and proximity to highways. *Environ. Sci. Technol.*, 4, 318-322. Dedorff, R., Ter Maar, G., Holtzman, R. y Lucas, H. (1970). Sources of lead in perennial ryegrass and radishes. *Environ. Sci. Technol.*, 4, 217-2.

3. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. Ter Hoar, G. (1970). Air as a source of lead in edible crops. *Environ. Sci. Technol.*, 4, 226-229. Schuck, E. A. y Lockey J. K. (1970). Relationship of automotive lead particulates to certain consumer crops. *Environ. Sci. Technol.*, 4, 324-330. Ward, N. T., Brooks, R. R. y Reeves, R. D. (1978). Lead from motor vehicle exhaust in trees along a major thoroughfare in Palmerston North, New Zealand. *Environ. Pollut.*, 5, 149-158. Chamberlain, A. C., Heard, M. J., Little, P. (1979). The dispersion of lead from motor exhausts. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A.*, 290, 577-583. Little, P. y Wiffen, R. (1978). Emission and deposition of lead from motor exhaust. II, Airborne concentration particle size and deposition of lead near motorways. *Atmos. Environ.*, 12, 1331-1341. Alessio, L., Cambiaghi, G., Groce, E., Frigeri, P. y Trucco, R. (1979). Determination of the lead, cadmium, zinc and iron, in the atmospheric particulates of the industrialized urban area of Lombardy. *Med. Lav.*, 17, 24-37. Kazuno, T., Nagase, Y. y Kobayashi, M. (1978). Survey of heavy metals in soil along the roads of Nagano-ken.

"Ciset Kogui Kenkyusho Chesa Kenkyu Hokoka 148, 11 pages. (Summary) Chem. Abstr. 90; 85774m. Elsokarry, I. H. (1978). Contamination of roadside soils and plants near highway traffic with cadmium, nickel, lead, and zinc in Alexandria district, Egypt. *Stud. Environ. Sci.*, 1, 25-28. Rabinowitz, K. B. and Wetherill, G. W. (1972). Identifying sources of lead contamination by stable isotope technique. *Environ. Sci. Technol.*, 6, 705-709. Chow, T. J. Snyder, C. B, and Earl, J. L, (1975). Isotope ratios of lead as pollutant source indicator. *Isot. Ratios Pollut. Source Behav. Indic. Proc. Symp.*, page 95. Ewing, B. B. and Pearson, J. E. (1974). Lead in the environment. *Advan. Environ. Sci. Technol.*, 3, 1-126. Hirschler, D. A. and Gilbert, L. F. (1964). Nature of lead in automobile exhaust. *Arch. Environ. Health*, 8, 297-313. (Summary) Chem. Abstr. 60: 15042.

28. Smith W. H. (1976). Lead contamination of roadside systems. *J. Air Poli. Control Assoc.*, 26,

753-766.

29. Cantwell, E. W., Jacob, E. S., Gunz, W. S. and Livert, V. T. (1972). Control of particulate lead emission from automobiles. In *Cycling and control of metals*. Eds. Curry M. G. and Gigliotti, G. M., Cincinnati, USEPA, pages 95-107.
30. Ter Haar, G. L. and Boyard, H. A. (1971). Composition of airborne lead particles. *Nature*, 232, 653-654.
31. Korkish, J. and Ha, I. (1965). Anion exchange separation in high-bromic acid-organic solvent media. *Anal. Chem.*, 37, 707-710.
32. Hale, C. C. and King, Dr. W. H. (1961). Direct nickel determination in petroleum oils by X-Ray at the 0.1 ppm level. *Anal. Chem.*, 33, 74-77.
33. Pierrard, J. . (1969). Photochemical decomposition of lead halides from automobile exhaust. *Environ. Sci. Technol.*, 3, 48-51.
34. Robbins, J. A. and Snitz, F. L. (1972). Bromine and chlorine loss from lead halide automobile exhaust particulates. *Environ. Sci. Technol.*, 6, 164-169.
35. Boyer, K. W. and Laitinen, H. A. (1974). Lead halide aerosols: Some properties of environmental significance. *Environ. Sci Technol*, 8, 1093-1096."

Ter Haar, L., Lenane, D. L., Hu, J. N., & Brandt, M. (1972). Composition, size and control of automotive exhaust particulates. *J. Air Poll. Control Assoc.*, 22, 39-46. Ganje, T. J., & Page, A. L. (1972). Lead concentrations, Soil and air near highways. *Calif. Agric.*, 26, 7-9. Ward, N. T., Reeves, R. D., & Brooks, R. R. (1975). Lead in soil and vegetation along a New Zealand State highway with low traffic volume. *Environ. Pollut.*, 9, 243-251. Chow, T. G., & Earl, J. L. (1970). Lead aerosols in the atmosphere, expressing concentrations. *Science*, 168, 577. Burnham, C. D., Moore, C. E., Kenabrocki, E., & Hattors, D. M. (1969). Determination of lead airborne particulates in Chicago and Cook County, Illinois, by atomic absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 3, 472-475.

- 3B. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. Atkin, P. R. (1969) *Air Poll. Control Assoc.*, 19, Suburban environment, 537-594. Singer, M., & Hanson, L. (1972). Lead accumulation in soils near highways, in the Twin Metropolitan Area. *Sci. Soc. Amer. Proc.*, S917. Lagerwerff, J. V., & Brower, P. I. (1973). Exchange absorption or precipitation of lead in soils treated with chlorides of aluminum, calcium, and sodium. *Soil Sci. Amer. Proc.*, 37, 11-13. Olson, K. W., & Skogerboe, R. (1975). Identification of soil lead compounds from automotive sources. *Environ. Sci. Technol.*, 9, 227-230. Chow, T. G. (1970). Lead accumulation in roadside soil and grass. *Nature*, 225, 295-296. Wheeler, G. L., & Rolfe, G. L. (1979). The relationship between daily traffic volume and the distribution of lead in roadside soil and vegetation. *Environ. Pollut.*, 18, 265-274. Swaine, D. J., & Mitchell, R. L. (1960). Trace-element distribution in soil profiles. *J. Soil Sci.*, 11, 347-368. Lagerwerff, J. V., Armingier, W. H., & Specht, A. W. (1973). Uptake of lead by alfalfa and corn from soil and air. *Soil Sci.*, 115, 455-460. Neathery, M. W., & Miller, W. J. (1976). Lead toxicity and metabolism in animals. *Feedstuffs*, February 16, 36-41. Arvik, J. H., & Zimdahl, R. L. (1974).

"Influence of Temperature, pH and Metabolic Inhibitor on Uptake of Lead by Plant Roots." *J. Environ. Qual.*, 3, 374-376. Malone, C., Koeppe, D.E. and Miller, R.J. (1974), "Localization of Lead Accumulated by Corn Plants." *Plant Phys.*, 53, 378-394. Lindahl, R.L. (1976). "Entry and Movement in Vegetation of Lead Derived from Air and Soil Sources." *J. Air Poll. Control Assoc.*, 26, 655-660. University of Illinois. (1974). "Environmental Pollution by Lead and Other Metals." Progress report to National Science Foundation, 574 pages. Graham, D.L. and Kalmar, S.M. (1974). "Lead in Forage Grass from a Suburban Area in Northern California." *Environ. Pollut.*, 7, 209-215.



52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 60. 61. 62. 63. 64. Smith, H. (1973), "Metal Contamination of Plants." *Environ. Sci. Technol.*, 7, 631-636. MacLean, A.J., Halstead, R.L. and Finn, B.J. (1969). "Extractability of Added Lead in Soils and Its Concentration in Plants." *Can. J. Soil Sci.*, 49, 327-334. Abnormal Trace+ 14, 226-258. Schroeder, H.A. and Balassa, J.J. (1969), "Trace Metal (Cadmium) in Man." *J. Chronic Dis.* Street, J.J., Sabey, B.R. and Lindsay, W.L. (1978). "Influence of pH, Phosphorus, Calcium, Sewage Sludge, and Incubation Time on the Solubility and Plant Uptake of Cadmium." *J. Environ. Qual.*, 7, 286-290. Jones, R.L., Hinesly, T.D. and Ziegler, E.L. (1973), "Cadmium Content of Soybeans Grown in Sewage Sludge Amended Soil." *J. Environ. Qual.*, 2, 351-353. John, M.K., van Laerhoven, C.J. and Chuah, H.H. (1972). "Factors Affecting Plant Uptake and Phytotoxicity of Cadmium Added to Soils." *Environ. Sci. Technol.*, 6, 1008-1013. Hinesly, T.D., Jones, R.L. and Ziegler, E.L. (1972). "Effect of Heated Anaerobically Digested Sludge on Corn." *Compost Sci.*, 13, 26-30. Le Riche. (1968). "Metal Contamination of Soil in the Woburn Market-Garden Experiment Resulting from the Application of Sewage Sludge." *J. Agri. Sci. Canb.*, 71, 205-213. Patterson, J.S. (1971). "Metal Toxicities Arising from Industry." *Technical Bulletin, Ministry of Agriculture Fisheries and Food.*

Agriculture Development and Advisory Service. Cambridge, England, 21, 193-207. Tyler, G. (1972). Heavy metals pollute nature, may reduce productivity. *Ambioy* 1, 52-59. Tyler, G. (1974). Heavy metals pollution and soil enzymatic activity. *Plant Soil*, 41, 303-311. Tyler, G., Mornsjö, T., & Nilsson, B. (1974). Effects of cadmium, lead and sodium salts on nitrification in a mull soil. *Plant Soil*, 40, 237-262. Bazzaz, F. A., Carson, R. W., & Rolfe, G. L. (1974). Effect of heavy metals on plants. Part I. Inhibition of gas exchange in sunflower by lead, cadmium, nickel, and thallium. *Environ. Pollut.* 2, 241-246.

65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. Bazzaz, F.A., Rolfe, G.L., & Carson, R.W. (1974). Effect of cadmium on photosynthesis and transpiration in raised leaves of corn and sunflower. *Physiol. Plant* 32, 313-376. Bazzaz, F.A., Rolfe, G.L., & Mindle, D. (1974). Different sensitivity of corn and soybean photosynthesis and transpiration to lead contamination. *O. Environ. Qual.* 3, 156-158. Carson, R.W., Bazzaz, F.A., & Rolfe, G.L. (1977). Plant effect. (Part II). *Environmental contamination by lead and other heavy metals, Volume IV.* Eds. Rolfe, G.L. & Reinbold, K.A. University of Illinois at Urbana Champaign, Institute for Environmental Studies, pages: 67-94. Koeppel, D.E. & Miller, R.J. (1970). Lead effect on corn mitochondrial respiration. *Science*, 167, 1376-1379. Bittle, J.E., Koeppel, D.E., & Miller, R.J. (1974). Sorption of heavy metal cations by corn mitochondria and the effect on electron and energy transfer reactions. *Physiol. Plant*, 30, 226-230. Bogges, S. & Koeppel, D.E. (1977). The effect of zinc on cadmium accumulation by soybeans. *Environmental contamination by lead and other heavy metals. Volume IV.* Eds. Rolfe, G.L. & Reinbold, K.A. University of Illinois of Urbana Champaign. Institute for Environmental Studies, pages 112-133. Lawrey, J.L. & Male, M.E. (1979). Lichen growth responses to stress induced by automobile exhaust pollution. *Science*, 204, 423-424.

Grandjean, P., Aravign, E., & Beckmann, 9. (1970). Psychological dysfunction in lead-exposed workers: Relation to biological parameters of exposure. *Environ. Health*, 4, 295-303.

Meredith, P. A., Moore, K. R., & Goldbery, A. (1979). Erythrocyte  $\gamma$ -aminolevulinic acid dehydratase activity and blood protoporphyrin concentrations as indexes of lead exposure and altered heme

biosynthesis. Clin. Sci., 56, 61-69. (Abstract) Chem. Abstr. 91: 438765.

Mirochnik, L. M. (1978). Some lipid and protein metabolism disorders as an index of the possible atherogenic effect of lead. Med. Zh. Uzb., 11, 42-87. (Abstract) Chem. Abstr. 90: 1081513.

Colucei, J. M., & Begenan, C. R. (1971). Care: Erie pollutants in relation to automotive traffic in New York. Environ. Sci. Technol., 8, 145-150.

Nordbry, G. F., Piscator, M., & Lind, S. (1971). Distribution of cadmium among protein fractions of mouse liver. Res. Pharmacol. Toxicol., 23, 458-470.

Schroeder, H. A. (1965). Cadmium as a factor in hypertension. J. Chronic Dis., 18, 647-656.

Lewis, G. P., Lyle, H., & Miller, S. (1969). Association between elevated hepatic water-soluble protein-bound cadmium levels and chronic bronchitis and/or emphysema. Lancet, 11, 1330-1333.

Tsuchiya, K. (1969). Causation of overwork disease: Nature of disease. Death rate. Keio J. Med., 18, 161-138.

Tipou, I. M. (1960). Distribution of trace metals in the human body. Metal Binding Med., Proc. Symposium, Philadelphia, pages. 27-42.

Abrufia, F., Lugo, M. A., & Pérez, R. (1977). Los suelos de Puerto Rico. In Geovision de Puerto Rico. Ed. Galifanes, N. T. Editorial Universitaria, Universidad de Puerto Rico, pages. 121-157.

Colón, J. A. (1977). Climatology. In Geovision de Puerto Rico. Ed. Galifanes, M. T. Editorial Universitaria, Universidad de Puerto Rico, pages. 45-119.

Collet, P. (1978). Lead contamination of plants adjacent to highways and the protective influence of wind screens. Qual. Plant - Plant Food Hum. Nutr., 26, 167-194, (Abstract) Chem.

Abstract 89: 343078. Jackson, M. L. (1970). Actividad de los iones hidrógeno: su determinación en los suelos. En Análisis químico de suelos. Ed. Omega, 2ª Edición, Barcelona, págs. 67-90.  
Richards, L.A. (1954). Diagnosis and improvement of Saline and alkali soils. United States Salinity Laboratory Staff. U.S. Department of Agriculture. 160 págs.  
Bouyoucos, G. J. (1934). A comparison between the pipet method and the hydrometer method for making mechanical analysis of soil. Soil Sci., 38, 335-345.  
Samuelson, O. (1963). Ion exchange separation in Analytical Chemistry. Wiley, New York. 311 pags.

88. 89. 90. United States Environmental Protection Agency, (1975). Methods for chemical analysis of water and wastes, U.S. EPA Office of Technology Transfer, Washington DC, 298 págs.  
Boutron, C. (1979). Past and current day tropospheric fallout fluxes of lead, cadmium, copper, zinc and silver in Antarctica and Greenland. Geophys. Res. Lett., 5, 159-162. (Resumen) Chem. Abstract 91: 95779b.  
Bureau of Mines. (1970). Availability of U.S. primary nickel resources, United States Department of the Interior I. C. 2469, 57 págs.

[The portion of the text from "eu 66 66 FOL ve 88..." through "6s eh ees 4 cs 6h 29 «6y 99 «69 9 TH SL aN a z0 £0 N sequvawoyup svuunyp seo sooty opaong 'zopdekei)"ap"eyuondousy [8 us Uprosos4P #L aPC) 139 nsuaw epouanseay av" contains unreadable text and/or typographical errors and cannot be fixed without more information.]

[The portion of the text from "vet oe re et ot tenuy..." through "6 eet zee eee a9 0s" contains unreadable text and/or typographical errors and cannot be fixed without more information.]

I'm sorry, but the text appears to be scrambled or encoded. I cannot fix it without additional context or information.