

LA PROBLEMÁTICA DEL SELENIO EN SUELOS CONTAMINADOS DEL ESTADO DE CALIFORNIA (E.E.U.U.)

M. CAMPS ARBESTAIN

Depto. Edafología e Química Agrícola, Facultade de Bioloxía, Universidade de Santiago de Compostela, 15782-Santiago de Compostela.

Abstract. The episode of selenium (Se) contamination at Kesterson Reservoir (California, U.S.A.) (1978-1986) provided a unique opportunity to study the biogeochemistry of Se. Kesterson Reservoir is a man-made marsh comprising 12 evaporative ponds that became a disposal facility for saline drainage water (total storage capacity of $5.2 \times 10^6 \text{ m}^3$). Bioaccumulation and biomagnification of Se caused a high incidence of deformities and severe mortality in waterfowl hatchlings and resulted in the closure and drying up of the Kesterson Reservoir in 1986. The selenium in drainage waters ($0.1\text{-}1.4 \text{ mg L}^{-1}$) originated in soils of the west-central San Joaquin Valley which derived from alluvial deposits of pyritic shales with high levels of Se. This contamination event led to the investigation of different alternatives in order to remediate drainage waters and soils through biological and/or chemical Se removal processes. This review discusses the latest advances related to the different Se removal techniques which are currently under study.

Key words: Selenium, Kesterson Reservoir, drainage waters, soils, remediation

Resumen. La contaminación por selenio (Se) que tuvo lugar durante los años 1978-1986 en el Embalse de Kesterson ("Kesterson Reservoir") (California, E.E.U.U.) propició una oportunidad única para el estudio de la biogeoquímica del Se. Este embalse, que consta de 12 balsas evaporíticas con una capacidad de almacenamiento total de $5.2 \times 10^6 \text{ m}^3$, se utilizó como punto de descarga de aguas de drenaje procedentes del valle de San Joaquín (California) caracterizadas por tener una elevada salinidad. La detección de elevados niveles de Se en peces y síntomas de toxicidad en aves acuáticas en la zona obligaron al cierre, en el año 1986, de la entrada de aguas al embalse. El selenio presente en las aguas de drenaje ($0.1\text{-}1.4 \text{ mg L}^{-1}$) tiene su origen en los suelos del oeste del valle de San Joaquín formados a partir de sedimentos aluviales de lutitas piríticas con elevados contenidos en este elemento. A raíz de este problema se iniciaron una serie de estudios con el objetivo de encontrar un método viable para descontaminar los suelos y las aguas mediante procesos biológicos y/o químicos. En este artículo de revisión se discuten los últimos avances relacionados con las distintas alternativas de recuperación de aguas y suelos contaminados por Se que actualmente se encuentran en estudio.

Palabras clave: Selenio, Kesterson, aguas de drenaje, suelos, recuperación.

EL SELENIO

El selenio (Se) se encuentra ampliamente distribuido entre los materiales de la corteza terrestre aunque de forma poco uniforme (Magos y Berg, 1988). En la mayoría de sue-

los las concentraciones de Se varían entre 0.01 y 2 mg kg^{-1} (Mayland, 1994), mientras que concentraciones elevadas de Se se asocian generalmente a suelos formados a partir de materiales sedimentarios de origen marino (Presser, 1994). El selenio es un elemento

esencial en nutrición animal, actuando como cofactor de la enzima glutatión-peroxidasa que interviene en el metabolismo como antioxidante. Generalmente dietas con contenidos de Se de 0.1 a 0.3 mg kg⁻¹ proporcionan cantidades adecuadas de este elemento. Niveles de Se por debajo de estos valores pueden causar severos trastornos en el crecimiento, productividad y reproducción del ganado, mientras que concentraciones superiores a 2-5 mg Se kg⁻¹ son consideradas potencialmente tóxicas (Gissel-Nielsen et al., 1984). El estrecho margen existente entre concentraciones de Se adecuadas para la nutrición animal y concentraciones tóxicas justifican la necesidad de conocer en detalle los procesos que gobiernan su distribución en el medio ambiente (McNeal y Balistrieri, 1989). En plantas no se ha demostrado su esencialidad con la posible excepción de las plantas acumuladoras de Se (Läuchli, 1993). En cualquier caso, las plantas absorben el Se presente en la disolución del suelo incorporándolo de esta forma a la cadena trófica.

EL CICLO BIOGEOQUÍMICO DEL SELENIO

El selenio es un metaloide y como tal tiene propiedades químicas y físicas intermedias entre las de los metales y las de los no metales (Frankenberger y Karlson, 1994). Su ciclo biogeoquímico es análogo en algunos aspectos al del azufre (S) (Shrift, 1973) y, al igual que éste, se puede encontrar en diversos estados de oxidación: Se(VI) como selenato (SeO₄²⁻), Se(IV) como selenito (SeO₃²⁻), Se(O), y Se(-II) en forma de selenuros, ya sean orgánicos o inorgánicos.

El pH y las condiciones redox del medio juegan un papel importante en la especiación del Se (Fig. 1). Las sales de SeO₄²⁻ son muy solubles en agua, siendo este anión predominante en la disolución de los suelos básicos bien drenados. Las sales de SeO₃²⁻ son menos solubles y además este anión tiene una eleva-

da afinidad por las superficies reactivas de oxi-hidróxidos de Fe y Al, siendo adsorbido mediante un mecanismo de intercambio de ligandos (Neal et al., 1987; Neal y Sposito, 1989). Por otro lado, el selenio elemental, Se(0), es muy insoluble en agua y tiene una cinética extremadamente lenta, por lo que es frecuente su presencia en medios oxidantes a pesar de ser termodinámicamente inestable en ellos (McNeal y Balistrieri, 1989). Los selenuros puedan hallarse formando sales con metales en yacimientos de sulfuros metálicos, todas ellas muy insolubles (McNeal y Balistrieri, 1989), mientras que en suelos también se pueden encontrar como compuestos orgánicos, algunos de ellos en disolución. Finalmente, las formas volátiles del Se más comunes son dimetilselenuros (DMSe; [CH₃]₂Se) y dimetildiselenuros (DMDSe; [CH₃]₂Se₂) con una toxicidad demostrada en ratas de entre 500 a 700 veces menor que la de los oxianiones SeO₄²⁻ y SeO₃²⁻ (Frankenberger y Karlson, 1994).

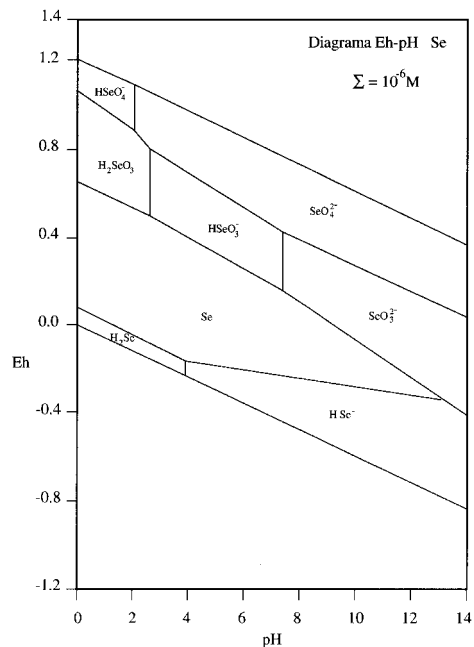


FIGURA. 1. Diagrama Eh-pH del sistema Se-H₂O (Σ = 10⁻⁶ M).

Las **plantas** absorben e incorporan Se en su biomasa, aunque existen diferencias sustanciales en la concentración de Se de los tejidos vegetales según las distintas especies y también en cuanto a su tolerancia (Brown y Shrift, 1982). Las plantas acumuladoras de Se (p.e. *Astragalus*, *Machaeranthera*, *Haplopappus*, y *Stanleya*) pueden llegar a tener concentraciones de varios miles de mg kg⁻¹ en sus tejidos, mientras que las no acumuladoras, entre ellas la mayoría de plantas de cultivo, raramente alcanzan valores superiores a 50 mg Se kg⁻¹, aún creciendo en suelos con elevados contenidos en Se (Mayland et al., 1989; Wu, 1994). La absorción de Se tiene lugar preferentemente en forma de SeO₄²⁻. Este anión entra en los tejidos vegetales a través de las SO₄²⁻-transferasas, incapaces de discriminar entre ambos oxianiones, e interfiere en reacciones bioquímicas esenciales de las plantas al sustituir al S e incorporarse a aminoácidos proteicos para formar selenocisteína y selenometionina (Brown y Shrift, 1982; Läuchli, 1993). En el caso de las plantas acumuladoras el Se se incorpora a aminoácidos no proteicos por lo que no interfiere en el metabolismo de las mismas (Brown y Shrift, 1982). En cuanto a la capacidad de volatilizar Se por parte de las

plantas se observan importantes diferencias según sean o no acumuladoras de Se. Mientras las plantas acumuladoras producen DMDS_e, las no acumuladoras volatilizan Se en forma de DMS_e (Lewis et al., 1974) y en menores cantidades (Duckart et al., 1992).

Las transformaciones **microbianas** del Se pueden afectar a la biodisponibilidad de este elemento respecto a plantas y animales (Doran, 1982; Oremland, 1994) (Fig. 2). Bacterias anaeróbicas o facultativas pueden utilizar SeO₄²⁻ como aceptor final de electrones en su respiración (reducción disimilatoria) y de esta forma reducirlo a SeO₃²⁻ y, en último término, a Se (0) (Oremland et al., 1989). También se ha observado la reducción microbiana de SeO₄²⁻ a SeO₃²⁻ y finalmente a Se(0) en procesos no relacionados con la respiración (Tomei et al., 1992; Lortie et al., 1992), posiblemente como mecanismos de detoxificación (Oremland, 1994). Los microorganismos también son capaces de volatilizar Se a DMS_e y DMDS_e para lo que necesitan reducir previamente de forma asimilatoria el Se presente en el medio externo a selenuro orgánico (Oremland, 1994). Al parecer, el proceso de metilación microbiana del Se tendría una función detoxificadora (Losi y Frankenberger, 1997).

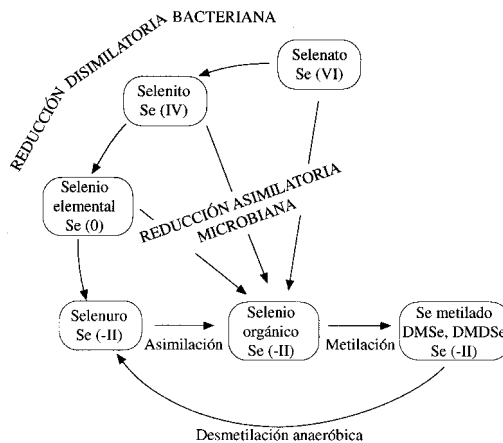


FIGURA 2. Sección del ciclo biogeoquímico del Se en el que intervienen transformaciones microbianas reductoras (Figura modificada de Oremland, 1994).

LA CONTAMINACIÓN POR SELENIO EN SUELOS Y AGUAS EN EL VALLE DE SAN JOAQUÍN (CALIFORNIA)

Antecedentes Históricos

California es una de las zonas con mayor producción agrícola a nivel mundial con una agricultura basada en el regadío. El valle de San Joaquín se encuentra entre las Sierras Costeras del Pacífico (“Coast Ranges”) y la Sierra Nevada, fronteriza con el Estado de Nevada, y abarca gran parte del centro de California (Fig. 3); tiene un clima árido, con una precipitación media anual menor de 200

mm al año. En los años 50 se empezó a utilizar agua procedente del norte de California para regar los campos de cultivos del valle de San Joaquín. La importación a gran escala de recursos hídricos junto con la textura fina de los suelos de la zona oeste del valle dieron lugar a la aparición de problemas de drenaje así como también problemas de salinidad (Fujii y Deverel, 1989). Con la utilización de drenes para hacer descender el nivel freático de los campos de cultivo surgió la necesidad de deshacerse de unas aguas de drenaje con elevados niveles de salinidad.

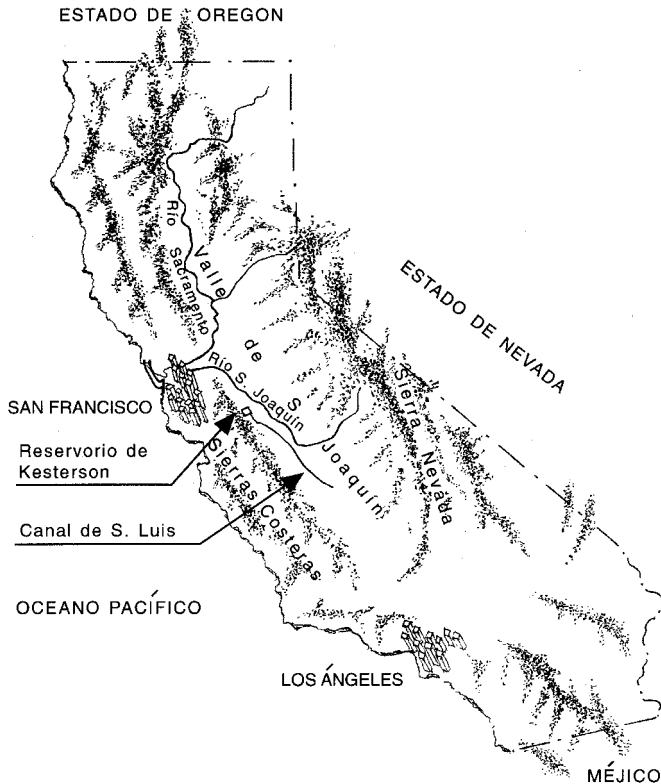


FIGURA 3. Localización del Embalse de Kesterson en California (E.E.U.U).

A mediados de los años 60, el “U.S. Bureau of Reclamation” (USBR) inició la construcción de un canal de grandes dimensiones, el canal de San Luis (“San Luis Drain”), que pretendía recoger las aguas de drenaje del valle y conducir las hasta el delta de los ríos San Joaquín y Sacramento (longitud total: 336 km) (Fig. 3). Kesterson fue designado como embalse regulador para controlar las descargas de las aguas de drenaje al delta. En el año 1975 se detuvo la construcción del canal de San Luis por problemas de financiación y presiones de grupos ecologistas, por lo que este embalse se convirtió en el punto de descarga final de las aguas del canal (Benson et al., 1993).

El Embalse de Kesterson consta de 12 balsas evaporíticas con una profundidad media de 1.2 m separadas por muros de contención de tierra y tiene una capacidad de almacenamiento de $5.2 \times 10^6 \text{ m}^3$ (Fig. 4). El objetivo inicial en Kesterson consistía principalmente en maximizar la evaporación de las

aguas. El embalse está situado dentro de la ruta de aves migratorias del Pacífico, por lo que un segundo uso pretendía ser el de hábitat de especies salvajes, y por ello fue designado Refugio Natural (“Kesterson National Wildlife Refuge”) en el año 1970 (Fig. 4). Durante los primeros años de utilización del Embalse de Kesterson (1972-1978) el agua entrante era de buena calidad y proporcionaba un hábitat adecuado para miles de aves acuáticas migratorias. Sin embargo, a partir del año 1978 se inició la descarga de aguas de drenaje en el embalse y, fue a principios de los años 80 cuando se detectaron elevados niveles de Se en peces y síntomas de toxicidad por el mismo elemento en aves acuáticas (embriones con deformidades, mortalidad de adultos, esterilidad). Pronto se llegó a la conclusión de que las aguas de drenaje contenían elevados niveles de Se (Presser y Barnes, 1984) y, en el año 1986, se procedió al cierre de la entrada de aguas al embalse.

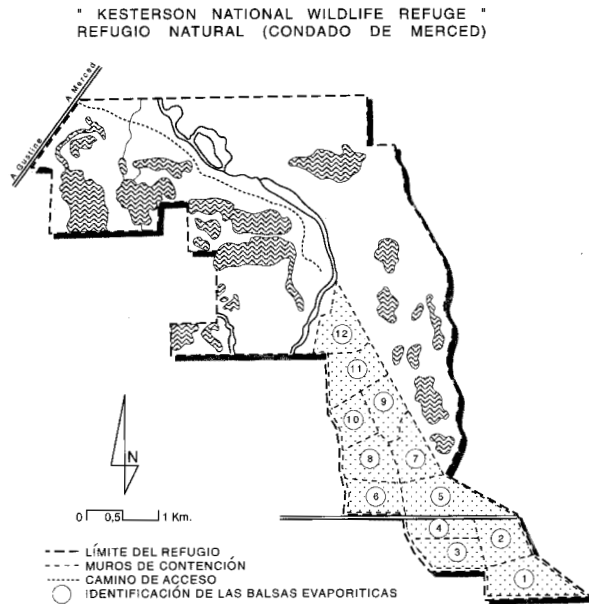


FIGURA 4. Refugio Natural de Kesterson (“Kesterson National Wildlife Refuge”) (Figura modificada de Presser y Barnes, 1984).

Origen del Se de las aguas de drenaje

Los suelos del oeste del valle se formaron a partir de sedimentos aluviales procedentes de lutitas piríticas que poseen elevados contenidos de sales solubles y elementos traza tales como As, B, Mo, Se, V y U. El selenio tiene probablemente su origen en las erupciones volcánicas que se produjeron durante el Período Cretácico depositándose en mares que invadieron una parte considerable del oeste de E.E.U.U. El selenio se incorporó en los sedimentos marinos y éstos sufrieron un plegamiento hace aproximadamente 60 millones de años formándose las Sierras Costeras del Pacífico ("Coast Ranges") (Presser, 1994). La oxidación de los selenuros presentes en estos sedimentos a SeO_4^{2-} explicaría los elevados niveles de este anión en la fracción soluble de los suelos de la zona afectada (Fujii y Deverel, 1989) y en las aguas de drenaje ($0.1\text{-}1.4 \text{ mg Se L}^{-1}$, 98% del Se en disolución como SeO_4^{2-}) (Presser y Barnes, 1984; Deverel y Millard, 1988).

Una vez embalsadas las aguas de drenaje en Kesterson, diversos procesos como la evaporación de las aguas, la absorción de Se por parte de plantas acuáticas, la posterior deposición de los detritos vegetales, así como la reducción microbiana de SeO_4^{2-} y SeO_3^{2-} en un ambiente reductor dieron lugar a la acumulación en superficie de formas de Se menos solubles como Se elemental (0), selenuros inorgánicos (e.g. FeSe , S_xSe^- , o HSe^-) y selenuros orgánicos (RSeR') (Weres et al., 1989), detectándose concentraciones de Se en estos sedimentos entre <1 y 700 mg kg^{-1} (Frankenberger y Karlson, 1988), con un valor medio de $\approx 10 \text{ mg kg}^{-1}$ en el año 1986 (Tokunaga et al., 1996).

RECUPERACIÓN DE LOS SUELOS CONTAMINADOS POR SELENIO Y MANEJO DE LAS AGUAS DE DRENAJE

Los objetivos que inicialmente se propusieron las partes implicadas en la recupera-

ción de los sedimentos de Kesterson, de acuerdo con los conocimientos sobre el tema que se tenían en ese momento, fueron el conseguir rebajar las concentraciones de Se a los siguientes valores: 4 mg kg^{-1} Se en el suelo, $2\text{-}5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ en el agua superficial, 3 mg kg^{-1} en los alimentos de las aves, y 5 mg kg^{-1} en los de los peces; y $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ en aguas freáticas (Benson et al., 1993). Los resultados obtenidos en los primeros estudios realizados en la zona tras detectarse la contaminación por Se reflejaron que, tras el cese de la entrada de aguas al embalse, muchas zonas se habían secado y los problemas de toxicidad habían disminuido drásticamente al convertirse la zona en hábitat terrestre. También se observó como el Se presente en los suelos podía ser volatilizado por microorganismos nativos a formas gaseosas de baja toxicidad. A raíz de estos resultados se procedió, en el año 1988, al relleno de las zonas más bajas con tierras no contaminadas con la finalidad de asegurar que en la época de lluvias el agua de drenaje se mantuviera 15 cm por debajo de la superficie del suelo (Benson et al., 1993), y así mantener el hábitat terrestre. A partir de allí se iniciaron distintas líneas de investigación con el objetivo de eliminar el Se presente en el suelo mediante la combinación de procesos de bioacumulación (absorción de Se por parte de las plantas) y de volatilización del Se por parte de las plantas y microorganismos (Benson et al., 1993).

Por otro lado, con el cierre de Kesterson reaparecía de nuevo el problema de los excedentes de aguas de drenaje procedentes de los campos de cultivo. Como primera medida se decidió conducir parte de las aguas de drenaje a balsas evaporíticas situadas en las propias fincas agrícolas (que no dejan de ser "mini-Kestersons") a la espera de desarrollar nuevas alternativas para descontaminar y desalinizar las aguas de drenaje (Thompson-Eagle y Frankenberger, 1991). Esta medida presenta el problema añadido de que, de acuerdo con las leyes del Estado de

California, las aguas con concentraciones de Se superiores a $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ son consideradas residuos peligrosos, por lo que la normativa (California SWRCB, 1987) obliga a la construcción de depósitos evaporíticos con una serie de dispositivos de seguridad que encarecen enormemente los costes de construcción (Hall et al., 1989).

Otra fracción de las aguas de drenaje está actualmente siendo transportada hasta el río San Joaquín. Sin embargo, para que los vertidos al río estén dentro de los márgenes permitidos es prioritario retirar previamente la mayor cantidad de Se posible de las aguas (Cantafío et al., 1996). Por todo ello se desarrollaron distintas líneas de investigación con el fin de intentar solucionar la problemática de las aguas de drenaje en California, las cuales se describen a continuación.

Manejo de las Aguas de Drenaje

Existen varias alternativas a las balsas evaporíticas que se construyen en California para el almacenamiento y evaporación de las aguas de drenaje de origen agrícola (Imhoff et al., 1993):

1) Por un lado estaría el *control del volumen del agua de drenaje* utilizando técnicas de manejo que reduzcan la cantidad de agua

generada basadas en aumentar la eficiencia en el riego (de hecho, esta medida ya se está llevando a cabo).

2) Por otro lado estaría la *reutilización del agua de drenaje* para otros cultivos más tolerantes a las sales, creando sistemas de cultivo por estadios múltiples, p.e. hortalizas – algodón – eucalipto – especies halófitas, en los que aumentaría el grado de tolerancia a las sales (Fig. 5). Con ello se conseguiría rebajar gran parte del volumen total de agua utilizada mediante procesos de evapotranspiración (Cervinka, 1994) (esta medida está actualmente en fase de demostración).

3) El *barbecho* de forma continuada sería lo aconsejable en zonas con graves problemas de drenaje y con elevados niveles de Se en sus aguas subsuperficiales, a la espera de una solución viable.

4) Intentar manejar de forma más *razonable las cargas y descargas de los acuíferos*.

5) Por último estaría el *tratamiento de las aguas de drenaje*. Sobre este tema hay varias líneas de investigación a nivel piloto: • reducción del SeO_4^{2-} y del SeO_3^{2-} a $\text{Se}(0)$ mediante cultivo de bacterias anaeróbicas (Macy, 1994; Cantafío et al., 1996), • reducción del SeO_4^{2-} y del SeO_3^{2-} a $\text{Se}(0)$ mediante un cultivo inicial de algas seguido por un cultivo de bacterias

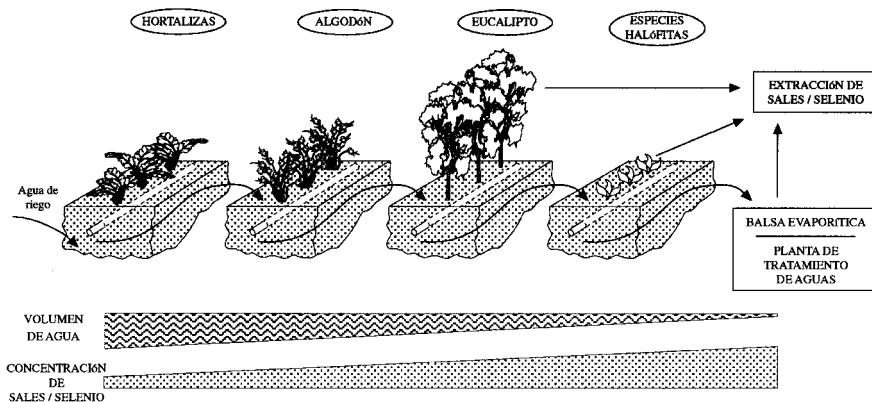


FIGURA 5. Sistema de cultivo por estadios múltiples (Figura modificada de Cervinka, 1994).

anaeróbicas (Oremland, 1991; Lundquist et al., 1994), • volatilización microbiana a DMSe y DMDS (Frankenberger y Karlson, 1994), • adsorción de SeO_3^{2-} sobre limaduras de Fe, • inmovilización química del SeO_4^{2-} y del SeO_3^{2-} con hidróxido ferroso (Manning y Bureau, 1995), • resinas de intercambio iónico, • ósmosis inversa y • desalinización con cogeneración utilizando energía residual para evaporar las aguas de drenaje (Hanna et al., 1990).

Hasta el momento se han realizado importantes progresos en el desarrollo de nuevas técnicas de tratamiento de aguas aunque, por ahora, ninguna de ellas está dentro de las posibilidades económicas de los agricultores. Los procesos de inmovilización geoquímica mediante precipitación y/o adsorción son, en general, más efectivos para la eliminación del SeO_3^{2-} , menos abundante en estas aguas, que la del SeO_4^{2-} . De todos los tratamientos descritos, probablemente el más prometedor es el reactor biológico, capaz de eliminar el Se de las aguas mediante cultivo de bacterias anaeróbicas, el cual se describe a continuación.

Cantafio et al. (1996) desarrollaron un reactor biológico inoculado con bacterias anaeróbicas (*Thauera selenatis*), aún en fase piloto, para el tratamiento de aguas de drenaje con elevados contenidos de SeO_4^{2-} y NO_3^- , en el que se utiliza acetato como fuente de C y de electrones. Las aguas de drenaje tratadas en estos estudios tienen unos niveles de Se, principalmente en forma de SeO_4^{2-} , entre 160 y 640 $\mu\text{g Se L}^{-1}$ y de NO_3^- entre 43 y 92 $\text{mg NO}_3^- \text{N L}^{-1}$. Los resultados obtenidos han demostrado la eliminación en un 98% de los oxianiones de Se y del NO_3^- y en ningún caso se ha observado presencia de NO_2^- en las aguas una vez tratadas. El producto resultante de la reducción del SeO_4^{2-} y del SeO_3^{2-} es el Se(0), que representa del 91-96% del Se recuperado en las aguas. La extracción del Se(0) del flujo de salida del reactor se consigue mediante la adición de polímeros capaces de coagular y flocular este precipitado para

posteriormente separarlo por filtración o por flotación. El mayor inconveniente de este tratamiento es el coste de la alimentación de los microorganismos, por lo que actualmente se están estudiando fuentes alternativas de C y de electrones.

Descontaminación de los Suelos de Kesterson

Junto con la problemática de las aguas de drenaje se planteó la recuperación de los suelos de Kesterson contaminados por Se. Las distintas líneas de trabajo que sobre este tema se desarrollaron se describen a continuación.

Absorción de Se por parte de las plantas

El cultivo de plantas bioacumuladoras de Se tiene un doble objetivo: a) como medida para descontaminar suelos con elevados niveles de Se, p.e. Kesterson, de forma que una vez cosechadas las plantas, el Se se pueda retirar de la zona afectada, b) como medida para descontaminar aguas salinas de drenaje con elevados niveles de Se (como última etapa de los cultivos de estadíos múltiples descritos en el anterior apartado) (Parker y Page, 1994). En cualquiera de los dos casos, las plantas cosechadas, podrían posteriormente ser incorporadas a suelos con bajos niveles de Se, como es el caso de los suelos de la zona este del valle de San Joaquín, o bien ser utilizadas como aditivos en nutrición animal (Bañuelos et al., 1990). Además, con el cultivo de plantas también se contribuye a la extracción del Se del suelo mediante procesos de volatilización (Terry et al., 1992). Otra medida alternativa a la cosecha de los cultivos sería la incorporación de la biomasa vegetal a los suelos para con ello estimular la volatilización microbiana del Se (Frankenberger y Karlson, 1989).

Uno de los principales problemas a afrontar cuando se pretende cultivar plantas en Kesterson es la elevada salinidad y los elevados contenidos en B de los suelos, lo que obliga a utilizar especies que toleren

estas condiciones. Por otro lado, los elevados contenidos en SO_4^{2-} de estos suelos dificultan la absorción de Se por las plantas al competir con el SeO_4^{2-} en la absorción por las raíces (Mikkelsen et al., 1989). Otro factor a tener en cuenta es la necesidad de utilizar plantas con un sistema radicular extenso y profundo para extraer la máxima cantidad de Se posible del perfil (Parker y Page, 1994).

De las especies estudiadas, se ha observado que especies de la familia de las Brassicaceae, como *Brassica juncea* (plantas acumuladoras de S) son capaces de acumular Se y, además, de tolerar de forma moderada la salinidad (Bañuelos et al., 1993). Cabe mencionar que en dicho experimento el Se extraído por parte de las plantas representó <10% de las pérdidas de Se del suelo, por lo que otros procesos como la volatilización del Se por parte de las plantas y/o la volatilización microbiana contribuyeron a eliminar Se del sistema. Otras especies vegetales que ofrecen resultados prometedores como bioacumuladoras de Se son *Festuca arundinacea* (Wu et al., 1988; Wu y Huang, 1991) y, sobre todo, las acumuladoras de Se *Astragalus bisulcatus* y *A. racemosus* (Parker et al., 1991).

Sin embargo, el uso de especies vegetales no cultivadas hasta el momento tiene, por un lado, el inconveniente de que no muestran aptitudes agronómicas adecuadas para su cultivo extensivo al no haber sido mejoradas genéticamente y, por otro, la falta de un suministro suficiente de semillas para su uso agrícola (Parker y Page, 1994). Por último, hay que tener en cuenta que las plantas absorben Se de la disolución del suelo, preferentemente como SeO_4^{2-} , por lo que una vez agotada esta fracción, la capacidad de las plantas de extraer Se del suelo dependerá de la velocidad de los procesos químicos y microbianos capaces de convertir otras formas de Se a SeO_4^{2-} (Läuchli, 1993).

Volatilización microbiana del Se

Investigaciones realizadas por Frankenberg y colaboradores (Frankenberg, 1989; Frankenberg y Karlson, 1988, 1989; Calderone et al., 1990, etc.) demostraron que microorganismos presentes tanto en las aguas de drenaje contaminadas por Se como en los sedimentos del Embalse de Kesterson eran capaces de metilar Se preferentemente a DMSe. Esta reacción que tiene lugar en condiciones naturales puede acelerarse de forma importante mediante la adición de diversos substratos, como piel de naranja o caseína. Los experimentos realizados por Calderone et al. (1990) trabajando con columnas de suelos de Kesterson con una concentración inicial de $7.5 \text{ mg Se kg}^{-1}$ consiguieron volatilizar un 7.5 y un 7.7% del Se de los suelos en 140 días con la adición de piel de naranja y gluten, respectivamente.

Tanto bacterias como hongos son capaces de volatilizar Se y, en principio, se cree que dicho proceso tiene lugar como mecanismo de detoxificación (Frankenberg y Karlson, 1994). Estos microorganismos son capaces de metilar Se a partir de compuestos de Se tanto orgánicos como inorgánicos (Frankenberg y Karlson, 1994). Sin embargo, en condiciones óptimas para el crecimiento microbiano, es el contenido de Se soluble en agua el factor que controla el proceso de metilación del Se (Karlson y Frankenberg, 1988). En general, el proceso de volatilización microbiana del Se se acelera mediante la adición de fuentes de C, bajo condiciones aeróbicas, humedad adecuada y elevadas temperaturas. Las prácticas de laboreo son necesarias para aumentar la porosidad y facilitar de esta manera la difusión de las formas metiladas de Se, así como para romper las costras que aparecen en superficie como consecuencia del riego por aspersión. El riego con alternancia de períodos húmedos y secos permite la liberación de Se asociado a la materia orgánica que, de esta forma, queda disponible para los microorganismos. En

todo caso, es conveniente que el riego se realice con moderación para evitar el lavado de las formas solubles de Se en el perfil.

El uso de modelos matemáticos para el estudio de la dispersión del Se en forma gaseosa demuestra que el DMSe se diluye en la atmósfera y se aleja del foco de contaminación, por lo que es probable que el impacto en el entorno de Kesterson sea mínimo (Thompson-Eagle y Frankenberger, 1991). Las reacciones de desmetilación que pudieran tener lugar en condiciones aeróbicas darían lugar a la formación de SeO_4^{2-} mientras que en condiciones anaeróbicas se produciría H_2Se , gas muy tóxico pero al mismo tiempo muy inestable en condiciones aeróbicas en las que se oxida con facilidad (Oremland, 1994).

Inducción de condiciones reductoras

Sólo un 10% del Se presente en los sedimentos de Kesterson se encuentra en la actualidad en forma soluble en agua mientras que el 90% restante está inmovilizado en el sedimento superficial. Esta inmovilización tuvo lugar durante el período en el que los sedimentos permanecieron inundados por las aguas de drenaje contaminadas. Distintos procesos contribuyeron a esta inmovilización: la evaporación de las aguas, los procesos de absorción por parte de plantas acuáticas y la posterior deposición de detritos vegetales, así como la reducción microbiana de SeO_4^{2-} y SeO_3^{2-} a formas menos solubles. Esta acumulación de compuestos de Se en los primeros centímetros de los sedimentos sugirió la posibilidad de inundar de nuevo Kesterson con aguas no contaminadas como alternativa de manejo.

Se realizaron diversas pruebas *in situ* durante un período de 2 años y se observó una disminución de hasta el 95%, 85%, y 75% en las concentraciones de Se en aguas, vegetación e invertebrados, respectivamente (Weres et al., 1989). Tokunaga et al. (1996) trabajando con columnas de suelos contaminados artificialmente con Se en condiciones

de saturación observaron que el SeO_4^{2-} se reducía a SeO_3^{2-} y éste posteriormente a $\text{Se}(0)$, con lo que se conseguía la eliminación del Se presente en disolución en menos de 4 semanas. Estos investigadores consiguieron incluso acortar este período de tiempo al añadir a las columnas materia orgánica, acelerando con ello el crecimiento microbiano y, por tanto, acelerando también la reducción disimilatoria de los oxianiones de Se a $\text{Se}(0)$.

Esta alternativa de manejo, si bien no consigue extraer el Se de la zona afectada, logra inmovilizarlo en forma de $\text{Se}(0)$, muy insoluble en agua. Sin embargo, poco se sabe sobre la cinética de reoxidación del $\text{Se}(0)$ y sobre su biodisponibilidad. Estudios de laboratorio recientes sugieren que la reacción de oxidación del $\text{Se}(0)$ en suelos es principalmente de naturaleza biótica y se produce, bajo determinadas condiciones, a velocidades relativamente lentas para dar lugar a SeO_3^{2-} o una combinación de SeO_3^{2-} y SeO_4^{2-} (Losi y Frankenberger, 1998). Posiblemente en condiciones de campo esta reacción sea mucho más lenta, tal como parecen indicar los datos que se disponen de Kesterson (Tokunaga et al., 1991). En cualquier caso, la alternativa de inundar la zona con agua no contaminada, si bien se propuso en su momento, fue posteriormente abandonada (Weres et al., 1989) posiblemente por el elevado coste del agua en ecosistemas de clima árido.

Camps Arbestain (1998) trabajando con adiciones de paja de cebada en sedimentos de Kesterson en invernadero observó, en condiciones de capacidad de campo (potencial hídrico -33kPa), un comportamiento del Se en disolución similar al descrito por Tokunaga et al. (1996): el selenato en disolución desaparecía rápidamente al añadir materia orgánica a los suelos, apareciendo a continuación un incremento del SeO_3^{2-} que posteriormente desaparecía. El balance de masas que se realizó con las distintas fracciones de Se estudiadas (adsorbido, volatilizado, aso-

ciado a carbonatos, etc.) indicó la precipitación del Se soluble a Se(0), aunque problemas analíticos de detección impidieron probar dicha hipótesis. En este estudio, el selenio volatilizado sólo representó el 5% del eliminado de la disolución.

Cabe mencionar que los experimentos de Tokunaga y colaboradores (1996) se realizaron utilizando concentraciones iniciales de Se en disolución 1000 veces superiores a las concentraciones típicas de las aguas de drenaje de Kesterson para con ello evitar los problemas de detección que sí aparecieron en los estudios de Camps Arbostain (1998). En todo caso, se observan tendencias similares en el comportamiento del Se en disolución en ambos trabajos. La alternativa de añadir materia orgánica en condiciones de humedad adecuadas para inducir el crecimiento acelerado de los microorganismos y, con ello, inducir localmente condiciones anóxicas en el suelo es, posiblemente, más viable que la idea de inundar Kesterson, si bien para estudiar la viabilidad de esta alternativa es indispensable realizar experimentos en Kesterson *in situ*, así como también profundizar en el estudio sobre la posible reoxidación del Se(0).

CONSIDERACIONES FINALES

El futuro de la agricultura en California depende del manejo adecuado de unas aguas de drenaje con elevados contenidos en sales y también, a menudo, con elevados contenidos en compuestos tóxicos. Los estudios emprendidos conducentes a desarrollar métodos de descontaminación del Se en aguas y en suelos mediante procesos biológicos y/o químicos se encuentran aún en etapa de desarrollo, tanto a nivel de laboratorio como a nivel piloto, debido a los elevados costes, problemas de ingeniería y/o falta de eficiencia de los procesos para conseguir reducir las concentraciones de Se a niveles no tóxicos. En otras palabras, aún no se ha encontrado el proceso o combinación de procesos que los agriculto-

res deben adoptar para solucionar el problema de las aguas de drenaje y que además sea aprobado por los organismos pertinentes.

REFERENCIAS

- Bañuelos, G.S., Cardon, G., Mackey, B., Ben-Asher, J., Wu, L., Beuselinck, P., Akohoue, S. y Zambruski, S. (1993). Boron and selenium removal in boron-laden soils by four sprinkler-irrigated plant species. *J. Environ. Qual.* 22, 786-792.
- Bañuelos, G.S., Meek, D.W. y Hoffman, G.J. (1990). Influence of selenium, salinity, and boron on selenium uptake in wild mustard. *Plant Soil.* 127, 201-206.
- Benson, S.M., Delamore, M. y Hoffman, S. (1993). Kesterson crisis. *J. Irrigation and Drainage Engineering.* 119, 471-483.
- Brown, T.C. y Shrift, A. (1982). Selenium: toxicity and tolerance in higher plants. *Biol. Rev.* 57, 59-84.
- Calderone, S.J., Frankenberger, W.T., Jr., Parker, D.R. y Karlson, U. (1990). Influence of temperature and organic amendments on the mobilization of selenium in sediments. *Soil Biol. Biochem.* 22, 615-620.
- California State Water Resources Control Board. (1987). Regulation of agricultural drainage to the San Joaquin River. Tech. Comm. Rep., SWRCB, Sacramento, CA.
- Camps Arbostain, M. (1998). Effect of straw amendment and plant growth on selenium transfer in a laboratory soil-plant system. *Can. J. Soil Sci.* 78, 187-195.
- Cantafio, A.W., Hagen, K.D., Lewis, G.E., Bledsoe, T.L., Numan, K.M. y Macy, J.M. (1996). Pilot-scale selenium bioremediation of San Joaquin drainage water with *Thauera selenatis*. *Appl. Environ. Microbiol.* 62, 3298-3303.
- Cervinka, V. (1994). Agroforestry farming system for the management of selenium and salt on irrigation farmland. in

- Selenium in the Environment*, W.T. Frankenberger, Jr. y S. Benson, (eds.) Marcel Dekker, Inc. New York, NY, 237-250.
- Deverel, S.J. y Millard, S.P. (1988). Distribution and mobility of selenium and other trace elements in shallow ground water of the western San Joaquin Valley, California. *Environ. Sci. Technol.* 22, 697-702.
- Doran, J.W. (1982). Microorganisms and the biological cycling of selenium. *Adv. Microbiol. Ecology.* 6, 1-32.
- Duckart, E.C., Waldron, L.J. y Donner, H.E. (1992). Selenium uptake and volatilization from plants growing in soil. *Soil Sci.* 53, 94-99.
- Frankenberger, Jr., W.T. (1989). Dissipation of soil selenium by microbial volatilization at Kesterson Reservoir. Prepared for the U.S. Dept. of Interior. Bureau of Reclamation, December. Contract No. 7-FC-20-05240.
- Frankenberger, Jr., W.T. y Karlson, U. (1988). Dissipation of soil selenium by microbial volatilization at Kesterson Reservoir. December. U.S. Dept. of Interior, Bureau of Reclamation, Contract No. 7-FC-20-05240.
- Frankenberger, Jr., W.T. y Karlson, U. (1989). Environmental factors affecting microbial production of dimethylselenide in a selenium-contaminated sediment. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53, 1435-1442.
- Frankenberger, Jr., W.T. y Karlson, U. (1994). Microbial volatilization of selenium from soils and sediments. in *Selenium in the Environment*, W.T. Frankenberger, Jr. y S. Benson, (eds.) Marcel Dekker, Inc. New York, NY, 369-388.
- Fujii, R. y Deverel, S.J. (1989). Mobility and distribution of selenium and salinity in groundwater and soil of drained agricultural fields, western San Joaquin Valley. in *Selenium in Agriculture and the Environment*, L.W. Jacobs, (ed.) SSSA Special Publ. No. 23. Madison, WI, 195-212.
- Gissel-Nielsen, G., Gupta, U.C., Lamand, M. y Westernmarck, T. (1984). Selenium in soils and plants and its importance in livestock and human nutrition. *Adv. Agron.* 37, 297-459.
- Hall, S.K., Johnston, W.R. y Miller, W.J. (1989). Agricultural drainage water-how should it be regulated in California. *J. Irrig. Drain. Eng.* 115, 3-8.
- Hanna, G., Kipps, J.A. y Owens, L. (1990). Agricultural Drainage Treatment Technology Review. A Memorandum Report of the San Joaquin Valley Drainage Program. Sacramento, CA.
- Imhoff, E.A., Swain, D.G., Hamon, C.M. y Nishimura, G. (1993). Alternative drain water management options. R.G. in *Management of irrigation and drainage systems. Integrated perspectives*, R.G. Allen y C.M.U. Neale, (eds.) Proc. Natl. Conference on Irrigation and Drainage Engineering. Utah. Am. Soc. Civil. Eng. New York, NY, 621-628.
- Karlson, U. y Frankenberger, Jr., W.T. (1988). Effects of carbon and trace element addition on alkylselenide production by soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52, 1640-1644.
- Läuchli, A. (1993). Selenium in plants: uptake, functions, and environmental toxicity. *Bot. Acta* 106, 455-468.
- Lewis, B.G., Johnson, C.M. y Broyer, T.C. (1974). Volatile selenium in higher plants. The production of dimethylselenide in cabbage leaves by enzymatic cleavage of Se-methyl selenomethionine selenonium salt. *Plant Soil.* 40, 107-118.
- Lortie, L., Gould, W.D., Rajan, S., McCready, R.G.L. y Cheng, K.-J. (1992). Reduction of selenate and selenite to elemental selenium by a *Pseudomonas stutzeri* isolate. *Appl. Environ. Microbiol.* 58, 4042-4044.
- Losi, M.E. y Frankenberger, Jr., W.T. (1997). Bioremediation of selenium in soil and water. *Soil Sci.* 162, 692-702.

- Losi, M.E. y Frankenberger, Jr., W.T. (1998). Microbial oxidation and solubilization of precipitated elemental selenium in soil. *J. Environ. Qual.* 27, 836-843.
- Lundquist, T.J., Gerhardt, M.B., Green, F.B., Tresan, R.B., Newman, R.D. y Oswald, W.J. (1994). The algal-bacterial selenium removal system: Mechanism and field study. in *Selenium in the Environment*, W.T. Frankenberger, Jr. y S. Benson, (eds.) Marcel-Dekker, Inc. New York, NY, 251-278.
- Macy, J.M. (1994). Biochemistry of selenium metabolism by *Thauera selenatis* gen. nov. sp. nov. and use of the organism for bioremediation of selenium oxyanions in San Joaquin Valley drainage water. in *Selenium in the Environment*, W.T. Frankenberger, Jr. y S. Benson, (eds.) Marcel-Dekker, Inc. New York, NY, 421-444.
- Magos, L. y Berg, G.G. (1988). Selenium. in *Biological Monitoring of Toxic Metals*, T.W. Clarkson, L. Friberg, G.F. Nordberg y P.R. Soger, (eds.) Plenum Press, New York, NY, 383-405.
- Manning, B.A. y Burau, R.G. (1995). Selenium immobilization in evaporation pond sediments by in situ precipitation of ferric oxyhydroxide. *Environ. Sci. Tech.* 29, 2639-2646.
- Mayland, H.F. (1994). Selenium in plant and animal nutrition. in *Selenium in the Environment*, W.T. Frankenberger, Jr. y S. Benson (eds.) Marcel-Dekker, Inc. New York, NY, 29-45.
- Mayland, H.F., James, L.F., Panter, K.E. y Sonderegger, J.L. (1989). Selenium in seleniferous environments. in *Selenium in the Agriculture and the Environment*, L.W. Jacobs (ed.) SSSA Special Publication No. 23, Madison, WI, 15-50.
- McNeal, J. y Balistrieri, L.S. (1989). Geochemistry and occurrence of selenium: an overview. in *Selenium in Agriculture and the Environment*, L.W. Jacobs (ed.) SSSA Special Publ. No. 23, Madison, WI, 1-14.
- Mikkelsen, R.L., Page, A.L. y Bingham, F.T. (1989). Factors affecting selenium accumulation by agricultural crops. in *Selenium in Agriculture and the Environment* L.W. Jacobs (ed.) SSSA Special Publ. No. 23, Madison, WI, 65-94.
- Neal, R.H. y Sposito, G. 1989. Selenate adsorption on alluvial soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53, 70-74.
- Neal, R.H., Sposito, G., Holtzclaw, K.M. y Traina, S.J. (1987). Selenium adsorption on alluvial soils: I. Soil composition and pH effects. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53, 70-74.
- Oremland, R.S. (1991). Selenate removal from waste-water. U.S. Patent 5,009,786.
- Oremland, R.S. (1994). Biological transformations of selenium in anoxic environments. in *Selenium in the Environment*, W.T. Frankenberger, Jr. y S. Benson (eds.) Marcel-Dekker, Inc. New York, NY, 389-420.
- Oremland, R.S., Hollibaugh, J.T., Maest, A.S., Presser, T.S., Miller, L.G. y Culbertson, C.W. (1989). Selenate reduction to elemental selenium by anaerobic bacteria in sediments and culture: Biogeochemical significance of a novel, sulfate-independent respiration. *Appl. Environ. Microbiol.* 55, 2333-2343.
- Parker, D.R. y Page, A.L. (1994). Vegetation management strategies for remediation of selenium-contaminated soils. in *Selenium in the Environment*, W.T. Frankenberger, Jr. y S. Benson, (eds.) Marcel-Dekker, Inc. New York, NY, 327-342.
- Parker, D.R., Page, A.L. y Thomason, D.N. (1991). Salinity and boron tolerances of candidate plants for the removal of selenium from soils. *J. Env. Qual.* 20, 157-164.
- Presser, T.S. (1994). Geologic origin and pathways of selenium from California

- Coast Ranges to the west-central San Joaquin Valley. in *Selenium in the Environment*, W.T. Frankenberger, Jr. y S. Benson, (eds.) Marcel Dekker, Inc. New York, NY, 139-156.
- Presser, T.S. y Barnes, I. (1984). Selenium concentrations in waters tributary to and in the vicinity of the Kesterson National Wildlife Refuge, Fresno and Merced Counties, California. Water Res. Invest. Rep. 84:4112, U.S. Geol. Surv. Denver, CO.
- Terry, N., Carlson, C., Raab, T.K. y Zayed, A.M. (1992). Rates of selenium volatilization among crop species. *J. Environ. Qual.* 21, 341-344.
- Thompson-Eagle, E.T. y Frankenberger, Jr., W.T. (1991). Bioremediation of soils contaminated with selenium. *Adv. Soil Sci.* 17, 261-310.
- Tokunaga, T.K., Lipton, D.S., Benson, S.M., Yee, A.W., Oldfather, J.M., Duckart, E.C., Johannis, P.W. y Halvorsen, K.E. (1991). Soil selenium fractionation, depth profiles and time trends in a vegetated upland at Kesterson Reservoir. *Water, Air, Soil Pollut.* 57-58,31-41.
- Tokunaga, T.K., Pickering, I.J. y Brown, G.E., Jr. (1996). Selenium transformations in ponded sediments. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60, 781-790.
- Tomei, F.A., Barton, L.L., Lemanski, C.L. y Zocco, T.G. (1992). Reduction of selenate and selenite to elemental selenium by *Wolinella succinogenes*. *Can. J. Microbiol.* 38, 1328-1333.
- Shrift, A. (1973). Metabolism of selenium by plants and microorganisms. in *Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology*, Klayman, D.L. y Gunther, W.H.H. (eds.) John Wiley & Sons, New York, NY, 763-814.
- Weres, O., Jaouni, A.R. y Tsao, L. (1989). The distribution, speciation and geochemical cycling of selenium in a sedimentary environment, Kesterson Reservoir, California, U.S.A. *Appl. Geochem.* 4, 543-563.
- Wu, L. (1994). Selenium accumulation and colonization of plants in soils with elevated selenium and salinity. in *Selenium in the Environment*, W.T. Frankenberger, Jr. y S. Benson (eds.) Marcel Dekker, Inc. New York, NY, 279-342.
- Wu, L. y Huang, Z.-Z. (1991). Selenium tolerance, salt tolerance, and selenium accumulation in tall fescue lines. *Ecotoxicol. Environ. Safety.* 21, 47-56.
- Wu, L., Huang, Z.-Z. y Burau, R.G. (1988). Selenium accumulation and selenium-salt cotolerance in five grass species. *Crop Sci.* 28, 517-522.