

TOXICIDAD AGUDA DEL ALUMINIO SOBRE *Daphnia magna* EN AGUAS CON DIFERENTES NIVELES DE DUREZA

ACUTE TOXICITY OF ALUMINUM ON *Daphnia magna* IN WATERS OF DIFFERENT TOTAL HARDNESS LEVELS

Alexandra Satizábal C.¹, Mercedes Andrade B.² y María del Carmen Zúñiga¹

Resumen

En experimentos con *Daphnia magna* se evaluó el efecto de la dureza total del agua sobre la toxicidad aguda del aluminio (Al). El metal empleado se obtuvo a partir de una solución patrón de Titrisol de sulfato de aluminio [Al₂(SO₄)₃]. Se preparó agua reconstituida blanda (40-48 mg/l CaCO₃), moderadamente dura (80-100 mg/l CaCO₃) y dura (160-180 mg/l CaCO₃), para el mantenimiento de las colonias y las pruebas de toxicidad.

La sensibilidad de *D. magna* al aluminio es mayor en agua blanda (CL_{50-48 h} 5.51 mg/l), que en agua moderadamente dura (10.85 mg/l) y dura (16.2 mg/l). Cuando este metal se encuentra en solución se hidroliza disminuyendo notablemente el pH del medio; este aumento en la concentración de iones H⁺ ocasiona daños a los organismos y contribuye a su mortalidad. Para el establecimiento de criterios y pautas de límites permisibles del aluminio en la normatividad ambiental, deben considerarse las condiciones específicas del sitio de estudio y tener en cuenta que este metal es más tóxico en agua blanda que en aguas moderadamente dura y dura.

Palabras clave: aluminio, dureza total del agua, toxicidad aguda, pH.

Abstract

Experiments with *Daphnia magna* were conducted to evaluate the effect of total water hardness on the acute toxicity of aluminum (Al). The metal used in this experiment was obtained from an aluminum sulfate Titrisol [Al₂(SO₄)₃] standard solution. Three reconstituted water solutions were prepared, i.e. a soft (40-48 mg/l CaCO₃), a slightly hard (80-100 mg/l CaCO₃) and a hard (160-180 mg/l CaCO₃) solution for colony cultures and toxicity testing.

With respect to the sensitivity of *D. magna* to aluminum, it was found that it is more sensitive to aluminum in soft water (CL_{50-48 h} 5.51 mg/l) than it is in slightly hard (10.85 mg/l) and hard water (16.2 mg/l). When the aluminum is in a solution, the hydrolysis reaction significantly decrease the pH of the medium. This H⁺ ion concentration increase also brings about damages to the organisms, thus contributing to their mortality. In establishing guidelines and criteria used in environmental regulations for allowable aluminum limits, it is necessary to consider the specific conditions of the site where the study is conducted and be aware that aluminum is more toxic in soft water than in slightly hard and hard waters.

Key words: aluminum, total water hardness, acute toxicity, pH.

INTRODUCCIÓN

La contaminación por aluminio se da principalmente por la inadecuada disposición de los lodos provenientes de plantas de tratamientos de agua que se caracterizan

por una proporción no despreciable de hidróxidos metálicos como producto del proceso de coagulación, para neutralizar coloides (Degrémont, 1979;

Recibido: abril de 1999; aprobado para publicación: agosto de 1999.

¹ Departamento de Procesos Químicos y Biológicos, Universidad del Valle. E-mail: alsatiza@cinara.univalle.edu.co.

² Departamento de Producción e Investigación de Operaciones, Universidad del Valle. Apartado 25260, Cali. E-mail: merandra@pino.univalle.edu.co, macardos@mafalda.univalle.edu.co.

Cornwell *et al.*, 1989). De estos lodos se esperaba un fuerte impacto, principalmente en las comunidades bentónicas (Cordeiro, 1993). Las sales de aluminio son también utilizadas para disminuir los procesos de eutroficación en los lagos, originándose precipitados de hidróxido de aluminio que pueden inhibir el crecimiento, la alimentación y la reproducción de la biota acuática (Lamb y Bailey, 1981).

Recientemente el aluminio ha empezado a llamar la atención como "elemento tóxico". Este hecho está vinculado con los crecientes daños que en muchos lugares del mundo están sufriendo los bosques, los que en parte se originan por la liberación de aluminio en suelos, facilitada por la creciente acidificación de los mismos (Baran, 1995). La toxicidad del aluminio ha sido poco estudiada, a pesar de que se poseen datos que demuestran algunas preocupaciones en cuanto a la severidad de este elemento. Hall *et al.* (1985) realizaron algunos estudios, adicionando aluminio en pequeños ríos y efectuando un seguimiento biológico. Ellos sugieren que el aumento de concentraciones de aluminio provoca alteraciones al diluirse en aguas superficiales ácidas. Además puede provocar daños físicos, fisiológicos e incluso la muerte de peces y algunos crustáceos (Freeman y Everhart, 1971; Freeman, 1973; Havas, 1985; Mejía, 1995).

En la evaluación de la toxicidad aguda de contaminantes se han relacionado algunos factores abióticos entre los que se incluyen la dureza total del agua (Wang, 1987; Holdich *et al.*, 1992). Varios estudios encaminados a evaluar el efecto de este factor sobre la toxicidad de sustancias contaminantes han determinado que un aumento en la concentración de iones de calcio (Ca^{2+}) es un efectivo mecanismo de desintoxicación de algunos metales pesados cuando se emplea una gran variedad de organismos [Calamari *et al.*, 1980, y Laurén y McDonald, 1986: *Salmo gairdneri* (Peces); Silverman *et al.*, 1986: *Anodonta grandis* (Mollusca); Winner y Gauss 1986: *Daphnia magna* y *Daphnia pulex* (Crustacea); Pynnönen *et al.*, 1987: *Anodonta anatina* y *Anodonta cygnea* (Mollusca); Paulauskis y Winner, 1988: *Daphnia magna*; Hunter, 1990: *Planorbella trivolvis* (Mollusca); Brkovic-Popovic, 1990: *Daphnia*

magna; Belanger y Cherry, 1990: *Ceriodaphnia dubia* (Crustacea); Philips y Unni, 1991; Tisler y Zargoc-Koncan, 1994: *Daphnia magna*; Pynnönen, 1995: *Anodonta cygnea*].

Con este trabajo se pretende ampliar el conocimiento del efecto de la dureza total del agua en la toxicidad aguda del aluminio sobre el cladocero *Daphnia magna*, y sentar las bases del comportamiento de este metal en el ambiente para generar criterios de tratamientos, normas de vertimiento y estándares de calidad de agua.

MATERIALES Y MÉTODOS

Agua de aclimatación y de dilución. El agua de aclimatación que se utilizó para los cultivos de las *Daphnia* y para la realización de los bioensayos se obtuvo a partir de agua desionizada a la cual se le adicionaron sales de calidad analítica (APHA, AWWA, WPCF, 1995). Se preparó agua de dilución con las siguientes características: blanda, moderadamente dura y dura. El agua se aireó veinticuatro horas antes de ser utilizada para estabilizar el pH y el oxígeno disuelto. El contenido de oxígeno disuelto se mantuvo entre 80 y 100% de saturación. Fue necesario realizar aclimataciones en aguas con dureza total entre 80-100 y 160-180 mg/l $CaCO_3$. Al agua utilizada en la aclimatación y en los bioensayos se le hizo un control cada quince días de las siguientes variables fisicoquímicas: temperatura ($^{\circ}C$), pH (unidades), porcentaje de saturación de oxígeno (%), dureza total (mg/l $CaCO_3$), alcalinidad total (mg/l $CaCO_3$) y conductividad eléctrica ($\mu S/cm$).

Diariamente eran removidas las mudas y las dafnias muertas. El alimento suministrado a las dafnias consistió en una suspensión de truchina (de Purina o equivalente), alfalfa (obtenida de tienda naturista) y levadura (de Fleischmann) (APHA, AWWA, WPCF, 1995), el cual se suministró tres veces por semana.

Una vez aclimatados los organismos a aguas con diferentes niveles de dureza (Paulauskis y Winner, 1988; Peláez, 1993; Benavidez, 1997), se procedió a normalizar los bioensayos con cromo hexavalente a partir de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$). El resultado obtenido en la prueba de sensibilidad en

agua blanda fue de 0.05 mg/l, y en agua moderadamente dura, y dura de 0.33 y 0.9 mg/l de $K_2Cr_2O_7$, respectivamente. Estos valores se encuentran dentro del rango establecido por Muller (1980), con valores entre 0.01 y 2.5 mg/l de $K_2Cr_2O_7$ para aguas con diferente dureza total, lo que indica que los organismos presentan las condiciones óptimas para la realización de la prueba (Zagatto *et al.*, 1988; INTEVEP, 1995; Martínez, 1997). Las pruebas de sensibilidad se realizaron en todos los tratamientos, durante veinticuatro horas, y las condiciones del experimento fueron las mismas que las descritas para el aluminio. El tóxico de prueba empleado fue Titrisol (de Merck) de $Al_2(SO_4)_3$.

Diseño del experimento. El estudio se basó en bioensayos de toxicidad aguda de corta duración, en un sistema estático, sin renovación de soluciones durante un periodo de 48 horas (APHA, AWWA, WPCF, 1995).

Antes de iniciar las pruebas de toxicidad y una vez finalizada ésta, se midió el porcentaje de saturación de oxígeno, el pH, la dureza total y la alcalinidad total. El método utilizado se fundamentó en las recomendaciones de los Métodos Normalizados para Análisis de Aguas y Aguas de Desecho APHA, AWWA, WPCF (1995), la Norma ISO (1982), la Determinación de la Inhibición de Movilidad de *D. magna* CETESB (1986;1987), y los protocolos estándares para bioensayos de toxicidad con especies acuáticas INTEVEP (1995).

Se realizaron tres bioensayos por tratamiento. Las condiciones de la prueba se recogen en la tabla 1. Los tubos de ensayo o recipientes se taparon con papel Parafilmâ durante el bioensayo. Una vez finalizada la prueba, las dafnias que no fueron capaces de desplazarse en los quince segundos siguientes a una ligera agitación se consideraron inmóviles, aunque agitaran las antenas (ISO, 1982).

Tabla 1. Condiciones para la realización de cada prueba de toxicidad aguda con aluminio. Adaptada de CETESB (1986)

Condiciones	Ensayo
Organismo de prueba	<i>Daphnia magna</i>
Temperatura (°C)	20 ± 2 °C
Calidad de luz	Iluminación de laboratorio
Fotoperiodo	16 horas de luz - 8 de oscuridad
Tamaño de recipientes	20 ml
Volumen de la solución a probar	10 ml
Edad de los ejemplares	Menos de 24 horas
Número de animales por recipiente	5
Tóxicos de prueba	FeCl ₃
Número de niveles de exposición para cada metal	5
Número de réplicas por nivel de exposición	4
Suministro de alimento	No
Aireación	No
Agua de dilución	Agua sintética blanda, moderadamente dura y dura
Duración del ensayo	48 horas
Efecto observado	Inmovilidad
Aceptabilidad de la prueba	Mínimo 90% de supervivencia en el control

Análisis estadístico. En este trabajo se utilizó el método Probit del programa estadístico SAS (1990). El programa permite estimar el peso de variables que no se pueden controlar pero que tienen un gran peso en la respuesta del experimento. La especificación del modelo se da a continuación:

$$p = F(b_0 + b_1 * \text{LogConcentración} + b_2 * pH)$$

En donde:

F= función de distribución acumulativa, logística cuando se incluye el valor del pH; normal y gompertz cuando el pH no se incluye en la prueba.

b_0 = parámetro de intercepto

b_1 y b_2 = parámetro de regresión

La prueba estadística Chi-cuadrado de Pearson fue utilizada como prueba de bondad de ajuste. Los límites de confianza son calculados para la CL₅₀.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Determinación de la Concentración Letal Media (CL₅₀) del aluminio

Agua blanda. En la tabla 2 se encuentran los resultados de las variables fisicoquímicas

determinadas durante la prueba de toxicidad aguda del aluminio en agua dura. La conductividad al inicio de los experimentos fue de 144 µS/cm. En ningún experimento se presentó mortalidad en los controles. Los únicos cambios significativos en las variables se dieron en el pH y la alcalinidad total.

Tabla 2. Determinación de las variables fisicoquímicas de la prueba de toxicidad con aluminio en agua blanda

Concentración (mg/l)	Variable									
	Temperatura (°C)		pH (unidades)		% de saturación de O ₂		Dureza total (mg/l CaCO ₃)		Alcalinidad total (mg/l CaCO ₃)	
	0h	48 h	0 h	48 h	0 h	48 h	0 h	48 h	0 h	48 h
5.90	20	20	5.50	6.50	98.5	94.1	49.3	44	16.71	16.64
6.13	20	20	5.30	6.15	98.5	94.1	49.3	44	16.54	16.35
6.37	20	20	5.17	5.95	98.5	94.1	49.3	44	13.05	13.28
6.62	20	20	5.03	5.79	98.5	94.1	49.3	44	13.05	13.28
6.88	20	20	5.00	5.52	98.5	94.1	49.3	44	11.03	11.06
Control	20	20	7.52	7.53	98.5	94.1	49.3	44	33.37	33.26

Las estadísticas descriptivas para la CL_{50-48 h} promedio para el aluminio en agua blanda se encuentran en la tabla 3. La CL_{50-48 h} considerando el efecto del pH es de 5.51 mg/l y sin considerarlo es de 8.86 mg/l. Con respecto a lo anterior es importante tener en cuenta en la normatividad ambiental la concentración de aluminio cuando se incluye el efecto del pH, puesto que los cambios de acidez en el medio acuoso son inherentes la reacción del metal. En este trabajo, sin embargo, para efectos comparativos se

realizan ambos cálculos. El valor tan alto del límite de confianza superior calculado para la CL₅₀ promedio no debería considerarse dentro de un límite de seguridad, puesto que es mayor que la concentración más alta utilizada en el experimento (6.88 mg/l), lo cual podría ocasionar mortalidades mayores del 50% de la población. La prueba de bondad de ajuste es buena para un solo bioensayo con pH.

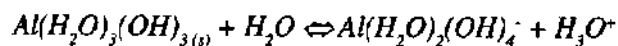
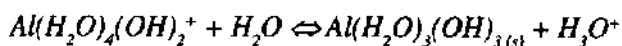
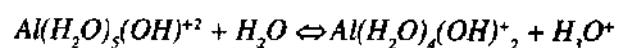
Tabla 3. Estadísticas descriptivas e intervalos de confianza en el cálculo de la CL_{50-48 h} promedio con y sin pH para aluminio en agua blanda

Bioensayo	Aluminio									
	CL _{50-48 h}		Chi-cuadrado		CL _{50-48 h} (promedio)		Coeficiente de variación (%)		Intervalo de confianza al 95%	
	Con pH	Sin pH	Con pH	Sin pH	Con pH	Sin pH	Con pH	Sin pH	Con pH Límite inferior	Sin pH Límite superior
1	7.02	6.46	1.000	0.000						
2	3.72	6.46	0.000	0.000	5.51	8.86	30.31	47	≥ 1.36	≤ 9.66
3	5.78	13.67	1.000	0.000					≥ 0	≤ 19.21

Durante el experimento se observó la formación de un precipitado de color blanco en los tubos de ensayo de aproximadamente 1 a 2 mm de espesor. Aunque en el presente trabajo no se observó daño físico sobre los organismos a causa de los precipitados, Lamb y Bailey (1981) encontraron que en algunos lagos altamente eutroficados, donde utilizaban sulfato de aluminio para precipitar fósforo, el espesor del "floc" alcanzaba aproximadamente los 14 cm, afectando el establecimiento de las larvas para un desarrollo normal, inhibiendo además la pupa para alcanzar la superficie y obstaculizando la deposición de los huevos en los sedimentos.

Se ha encontrado que el aluminio es acumulado desde el agua por cangrejos (*Coregonus albus* y *Lepomis gibbosus*) y peces (trucha arcoiris), y que en estos últimos está asociado más con branquias que con órganos internos. En *D. magna* parece que el aluminio se adhiere a los pelos finos de las patas torácicas y se absorbe sobre el caparazón y células de cloruro, y además penetra en la parte posterior del intestino a través de la abertura anal (Havas, 1985).

El aluminio se hidroliza en el agua. La hidrólisis del ion acuosaluminio (III) puede ser descrita de la siguiente manera (Snoeyink y Jenkins, 1980):



La liberación de iones H_3O^+ causa una disminución del pH del medio, al inicio de la prueba; el pH aumenta en el transcurso de la prueba, pero aun así existen diferencias respecto de los controles hasta de dos unidades.

Havas (1985), quien trabajó con *D. magna*, observó que en ambientes a pH 6.5 y con concentraciones de calcio de 2.5 mg/l se presentó una alta toxicidad cuando se utilizaron concentraciones de Al \geq 0.32 mg/l, pues más del 50% de los organismos presentó inactividad en veinticuatro horas. El aluminio

incrementa su toxicidad a pH 5.0. La disminución de pH también fue tóxica. La concentración de sodio en las dafnias disminuye a pH \leq 5.0 y a concentraciones de Al \geq 0.32 mg/l. La pérdida neta de sodio está acompañada de pérdida neta de cloro. Hay una relación positiva entre el contenido total de Na (o Cl) en el cuerpo y el porcentaje de actividad individual (ej., movilidad y alimentación por filtración).

La concentración letal media de este experimento (5.51 mg/l) es mucho mayor que la reportada por Havas (1985), posiblemente por el aumento en la dureza del agua (46 mg/l de $CaCO_3$) en la cual fueron realizadas las pruebas. Sin embargo, los pH reportados en esta prueba son más bajos, lo que indicaría que se puede encontrar más aluminio en solución, mostrando que estas dafnias son más resistentes que las utilizadas por Havas (*Op. cit.*) en su experimento.

Al disminuir el pH a 4.5 unidades, Havas (*Op. cit.*) encontró que las altas concentraciones de aluminio disminuían la toxicidad del H^+ . Sin embargo, en un periodo de veinticuatro horas todas las dafnias murieron. A pH 4.5 aproximadamente el 99% del aluminio se encuentra en solución. Pagenkopf (1983), citado por Havas (*Op. cit.*), y Pynnönen (1995), indican que los metales traza compiten con los iones H^+ por los mismos sitios de intercambio sobre la superficie branquial. Además, los cationes polivalentes, tales como $AlOH^{+2}$, AlF^{+2} y posiblemente Al^{+3} , pueden ser capaces de imitar Ca^{+2} y reducir la permeabilidad branquial, protegiendo de esta manera los organismos de pH bajos. Son necesarios más trabajos con *D. magna* y otros organismos para estudiar los mecanismos responsables del posible antagonismo entre Al y H^+ a bajo pH.

Los resultados obtenidos en este estudio y la literatura consultada respecto a la química del aluminio discrepan de los estudios realizados por Mejía (1995), quien señala que durante su experimento no se presentaron cambios en las variables fisicoquímicas que pudiesen registrar cambios en el comportamiento del aluminio durante las pruebas y que la única forma activa fisiológica

fue el Al³⁺ resultante de la disociación de la sal de aluminio empleada. Esta autora reporta una CL_{50-48h} de 0.28 mg/l a pH 7.3, donde se sabe que el aluminio se encuentra en forma de hidróxidos. Vale aclarar que la especie utilizada en su estudio es *Daphnia pulex* y la edad de los organismos estaba entre 24 y 48 horas, pero resulta difícil entender la gran diferencia en la sensibilidad del género al mismo tóxico.

Entre los aspectos más discutidos con relación a las pruebas de toxicidad, está la variabilidad intraespecífica en las respuestas a la exposición a un mismo tóxico. En el caso específico de *D. magna*, la reproducción partenogenética permite asumir una respuesta homogénea a diferentes condiciones ambientales. No obstante, la sensibilidad intraespecífica está estrechamente asociada a la edad de los organismos y puede estar afectada por el periodo de inanición (Buikema et al., 1982).

Esto evidencia la necesidad de realizar más trabajos en el área de la toxicología acuática para normalizar los métodos y la utilización de nuevas especies en el laboratorio. Martínez (1997) sugiere comparar la sensibilidad de una especie poco utilizada en los ensayos de toxicidad con otra especie ampliamente estudiada que sirva de referencia; además, intercalibrar los procedimientos en los laboratorios, lo cual sería de gran valor a la hora del establecimiento de límites y criterios de calidad ambiental y de validación de resultados a nivel internacional.

Agua moderadamente dura. La tabla 4 presenta los resultados de las variables fisicoquímicas determinadas durante la prueba de toxicidad aguda del aluminio en agua moderadamente dura. La conductividad al inicio de los experimentos fue de 265 µS/cm. En ningún experimento se presentó mortalidad en los controles.

Tabla 4. Determinación de las variables fisicoquímicas de la prueba de toxicidad con aluminio en agua moderadamente dura

Concentración (mg/l)	Variable									
	Temperatura (°C)		pH (unidades)		% de saturación de O ₂		Dureza total (mg/l CaCO ₃)		Alcalinidad total (mg/l CaCO ₃)	
	0 h	48 h	0 h	48 h	0 h	48 h	0 h	48 h	0 h	48 h
10.00	20	20	5.10	6.73	98.5	94.1	88	84.8	16.64	19.67
10.38	20	20	5.00	6.53	98.5	94.1	88	84.8	16.64	18.95
10.75	20	20	5.00	6.31	98.5	94.1	88	84.8	15.80	17.25
11.13	20	20	4.71	6.08	98.5	94.1	88	84.8	12.50	14.52
11.50	20	20	4.70	5.94	98.5	94.1	88	84.8	11.20	11.16
Control	20	20	7.66	7.62	98.5	94.1	88	84.8	70.46	70.00

Las estadísticas descriptivas para la concentración letal media promedio se encuentran en la tabla 5. Aunque la prueba de bondad de ajuste de los datos considerando

el pH no fue buena para ninguno de los tres bioensayos, el programa permitió estimar la CL_{50-48h}, cuyo resultado es muy similar al obtenido sin pH.

Tabla 5. Estadísticas descriptivas e intervalos de confianza en el cálculo de la CL_{50-48h} promedio con y sin pH para aluminio en agua moderadamente dura

Bioensayo	Aluminio												
	CL _{50-48h}		Chi-cuadrado		CL _{50-48h} (promedio)		Coeficiente de variación (%)		Intervalo de confianza al 95%				
	Con pH	Sin pH	Con pH	Sin pH	Con pH	Sin pH	Con pH	Sin pH	Con pH Limite		Sin pH Limite		
										inferior	superior	inferior	superior
1	10.56	10.21	1.000	1.000									
2	11.33	11.87	1.000	0.263	10.85	10.89	3.87	8	≥ 9.81	≤ 11.89	≥ 8.73	≤ 13.05	
3	10.65	10.59	1.000	0.261									

En la tabla 4 se observa que el pH y la alcalinidad disminuyen considerablemente durante las pruebas con aluminio. Los cambios de pH con respecto al control son muy marcados al inicio de la prueba. Boyd (1990) determinó que cambios bruscos en pH pueden ocasionar daño e incluso la muerte en los organismos acuáticos, afectando primeramente las branquias con el aumento de moco en la superficie, el cual interfiere en el intercambio de gases respiratorios y en el intercambio de iones a través de ellas, pero los resultados de este trabajo mostraron que *D. magna* soporta disminuciones temporales en el pH. Además, el rango óptimo de crecimiento para las dafnias se encuentra entre 6.5 y 8.5 (USEPA, 1987), en donde el límite inferior es ligeramente superado.

La disminución en la alcalinidad total durante los bioensayos se debe a la capacidad del agua para neutralizar los iones H^+ formados. Esta capacidad es atribuible a iones como HCO_3^- , CO_3^{2-} y OH^- presentes en el agua de dilución (Snoeyink y Jenkins, 1980). Pese a esto, el pH del medio no logró estabilizarse en la neutralidad.

No se presentaron mortalidades masivas en los tubos de ensayo, probablemente porque los bajos valores de pH no fueron permanentes, sino que fueron aumentando en las 48 horas que duró la prueba. Es evidente que su incremento favorece la supervivencia de los organismos, además de la adaptación de *D. magna* a vivir en aguas con pH entre 4 y 9 (Margaritora, 1983, citado por Martínez, 1997). Con respecto a lo anterior, Hunter (1990) indica que caracoles adultos (*Planorbella trivolvis*) pueden ser tolerantes a exposiciones de bajo pH en corto tiempo, pero que pueden presentar síntomas subletales en tiempos de exposición más prolongados, y aclara que los moluscos en general son el grupo de organismos de agua dulce más sensibles a la acidificación. Sin embargo, es importante advertir que los cambios bruscos en el ambiente no le son de ninguna manera favorables a los organismos, a menos que sean graduales (Boyd, 1990).

Robinson y Deano (1985), citados por Wang (1987), muestran que con concentraciones de aluminio total de 10 y 100 mg/l y pH 4.5 y 5.0, el pez dorado *Notemigonus crysoleucas* sobrevivió a valores de pH

más altos. Dave (1985), citado por Wang (*Op. cit.*), reportó que el aluminio fue más tóxico a pH 9. George *et al.* (1991), citado por Cordeiro (1993), establece que el aluminio es un elemento anfótero que puede solubilizarse tanto en soluciones ácidas como básicas y que es insoluble a pH neutro.

Lo anterior permite aseverar que en las soluciones de los bioensayos se encontraba algo de aluminio disuelto por la acidez del medio de prueba (tabla 4). Aunque la toxicidad de los metales está relacionada a las formas iónicas disueltas más que a la concentración total del metal (Boyd, 1990), sin embargo resultó difícil evaluar la concentración real de Al^{+3} una vez finalizado el bioensayo y las CL_{50} se dan para concentraciones nominales de aluminio.

Otros estudios han mostrado que la máxima toxicidad del aluminio ocurre cuando el agua está saturada o sobresaturada con aluminio. Esto puede ocurrir en sistemas naturales eutrofizados después de periodos de una alta actividad fotosintética ocasionando efectos devastadores sobre la población de peces y presumiblemente de otros organismos acuáticos (Baker y Schofield, 1982, citados por Havas, 1985).

Lamb y Bailey (1981), con el objetivo de determinar los efectos agudos y crónicos de los lodos resultantes del sulfato de aluminio sobre *T. dissimilis* (Chironomidae), organismo bentónico que ocupa una porción significativa de esa población y de gran importancia en la alimentación de peces, encontró que la tasa de mortalidad, aumenta con el aumento de dosis de lodo (figura 1).

Freeman y Everhart (1971) examinaron en la trucha arcoiris el efecto tóxico del aluminio a diferentes concentraciones y pH mediante bioensayos de flujo continuo, en un periodo de 45 días. La toxicidad de varias concentraciones fue altamente dependiente del pH. Concentraciones disueltas de aluminio por encima de 1.5 ppm causaron drásticos problemas fisiológicos (hiperplasia de agallas, cambios en la coloración) y de comportamiento (pérdida del equilibrio), como también mortalidad aguda.

Agua dura. Los resultados de las variables fisicoquímicas determinadas durante la prueba de

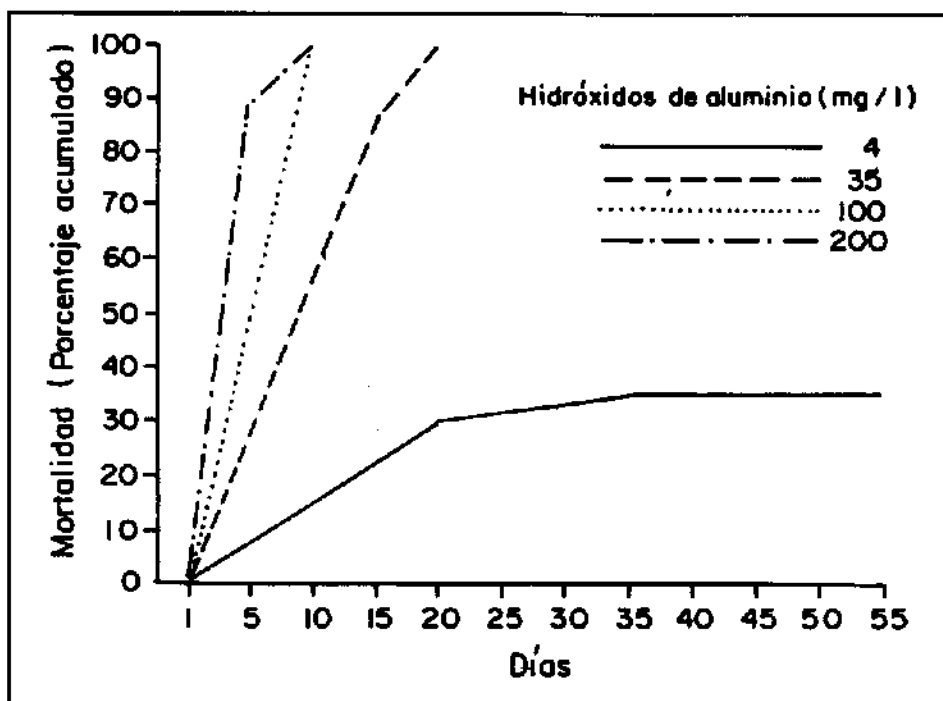


Figura 1. Mortalidad crónica en comunidades de invertebrados bentónicos por la adición de lodos de sulfato de aluminio. (Tomado de Cornwell et al., 1989)

toxicidad aguda del aluminio en agua dura se encuentran en la tabla 6. La conductividad al inicio

de los experimentos fue de 446 mS/cm. En ningún experimento se presentó mortalidad en los controles.

Tabla 6. Determinación de las variables fisicoquímicas de la prueba de toxicidad con aluminio en agua dura

Concentración (mg/l)	Variable									
	Temperatura (°C)		pH (unidades)		% de saturación de O ₂		Dureza total (mg/l CaCO ₃)		Alcalinidad total (mg/l CaCO ₃)	
	0h	48 h	0 h	48 h	0 h	48 h	0 h	48 h	0 h	48 h
16.00	20	20	5.50	6.10	98.5	94.1	159	153	19.80	17.00
16.25	20	20	5.40	5.97	98.5	94.1	159	153	19.10	16.10
16.50	20	20	5.34	5.83	98.5	94.1	159	153	18.25	14.50
16.75	20	20	5.31	5.79	98.5	94.1	159	153	17.20	14.32
17.00	20	20	5.28	5.61	98.5	94.1	159	153	15.43	11.40
Control	20	20	8.00	7.91	98.5	94.1	159	153	106.80	105.60

En agua dura también se presentaron cambios de pH en más de dos unidades y disminución de la alcalinidad con respecto al control. La CL_{50-48h} con pH es de 16.2 y de 17.64 mg/l sin pH. Las estadísticas descriptivas se encuentran en la tabla 7. La prueba de bondad de ajuste de los datos no fue en general buena.

Algunos autores han reconocido la importancia del papel que desempeñan iones específicos como el Ca²⁺ en las modificaciones de los efectos que el bajo

pH tiene en la vida de un organismo. Freda y Dunson (1985) reportan que la adición de cationes (Ca²⁺, Mg²⁺ y Na⁺) previene la mortalidad temprana de embriones de anfibios en aguas a pH de 4.0 a 5.8. Lo anterior demuestra que la dureza total del agua no sólo desempeña un papel importante en los mecanismos de desintoxicación de metales pesados, sino también sobre los efectos adversos que produce la acidificación en los organismos.

Tabla 7. Estadísticas descriptivas e intervalos de confianza en el cálculo de la CL_{50-48 h} promedio con y sin pH para aluminio en agua dura

Aluminio												
Bioensayo	CL _{50-48 h}		Chi-cuadrado		CL _{50-48 h} (promedio)		Coeficiente de variación (%)		Intervalo de confianza al 95%			
	Con pH	Sin pH	Con pH	Sin pH	Con pH	Sin pH	Con pH	Sin pH	Con pH Limite inferior superior		Sin pH Limite inferior superior	
1	16.36	16.87	1.000	1.000								
2	16.04	19.91	1.000	0.184	16.20	17.64	1.42	11.51	≥ 14.19	≤ 18.21	≥ 12.59	≤ 22.69
3	*	16.12	-	1.000								

*No se ajustaron los datos a ningún modelo.

Efecto de la dureza total del agua sobre la toxicidad aguda del aluminio

El incremento en la dureza del agua disminuye la toxicidad aguda de este metal (figura 2). Estos resultados se corroboran con los obtenidos por Havas (1985) y Freda y Dunson (1985), quienes encontraron que el incremento en las concentraciones de calcio en el agua prolonga la sobrevivencia al reducir la pérdida de sodio y cloro y además disminuye el impacto de iones H⁺ en dafnias y anfibios. Estudios realizados por Satizábal *et al.*

(1999a y 1999b), muestran que la dureza total del agua disminuye la toxicidad aguda del hierro y contrarresta las disminuciones de pH ocasionadas por la hidrólisis del metal, favoreciendo la supervivencia de *D. magna*. Para el zinc, se pudo determinar que de igual manera existe un efecto antagónico entre la dureza total del agua y la toxicidad aguda del metal, sobre *D. magna*, resultados que afirman reportes previos (Silverman *et al.*, 1986; Winner y Gauss, 1986; Paulaskis y Winner, 1988).

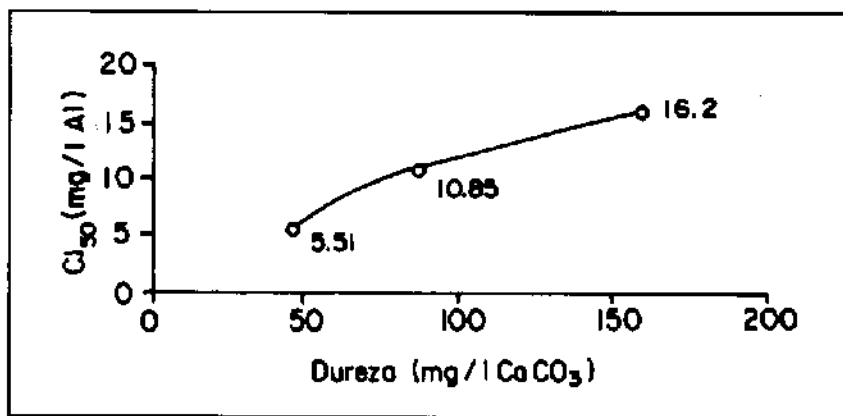


Figura 2. Efecto de la dureza total del agua sobre la toxicidad aguda del aluminio en un periodo de 48 horas

CONCLUSIONES

La CL_{50-48 h} calculada para el aluminio en agua dura fue de 5.51 mg/l, en agua moderadamente dura de 10.85 mg/l y en agua dura de 16.02 mg/l. Las reacciones de hidrólisis del aluminio ocasionan disminución del pH al liberar iones H₃O⁺, atribuyéndose a esto un efecto de aumento de la

toxicidad de este metal sobre *Daphnia magna*. En el establecimiento de niveles de seguridad para vertimientos es importante que se consideren las condiciones específicas del sitio en cuanto a la dureza total, puesto que el aluminio es más tóxico a los organismos en agua blanda que en aguas moderadamente dura y dura. La dureza total del agua no sólo desempeña un papel importante en los

mecanismos de desintoxicación de metales pesados, sino también sobre los efectos adversos que produce la acidificación del medio sobre los organismos. Es importante recomendar que en este tipo de estudios se debe tener en cuenta el efecto de otros factores ambientales de tipo abiótico como alcalinidad, pH, temperatura del agua, ligandos inorgánicos, ácidos húmicos, sedimentos, conductividad y presencia de

otros contaminantes; y bióticos como tamaño, estados de vida, nutrición y relación tamaño/edad, que intervienen en los resultados de un bioensayo, y proponer modelos explicativos originados de un enfoque sistémico con el propósito de facilitar la interpretación de los resultados.

REFERENCIAS

- APHA, AWWA, WPCF.** 1995. *Standard methods for the examination of water and waste water*. 19th ed. Edited by Andrew D. Eaton et al. American Public Health Association, Washington, DC.
- Baran EJ.** 1995. *Química bioinorgánica*. McGraw-Hill/ Interamericana de España, SA. España, 321 p.
- Belanger SE, Cherry DS.** 1990. Interacting effects of pH acclimation, pH, and heavy metals on acute and chronic toxicity to *Ceriodaphnia dubia* (Cladocera). *J Crust Biol* 10(2):225-235.
- Benavidez SC.** 1997. Toxicidad aguda de la fracción acuosa del lodo residual de la planta de tratamiento de agua potable de Puerto Mallarino a través de bioensayos con microcrustáceos y planarias. Tesis de grado. Facultad de Ciencias, Departamento de Biología. Universidad del Valle, Cali. 75 p.
- Boyd CE.** 1990. *Water quality in ponds for aquaculture*. Birmingham Publishing Co. Alabama. 460 p.
- Brkovic-Popovic I.** 1990. Effect of mercury on the survival of *Daphnia magna*. *Wat Sci Technol* 22(5):241-246.
- Buikema AL Jr, Benfield E, Niederlehner B.** 1982. Effects of pollution on freshwater invertebrates. A review. *J Wat Poll Control Federation* 56(6):854-862.
- Calamari D, Marchetti R, Vailati G.** 1980. Influence of water hardness on cadmium toxicity to *Salmo gairdneri* Rich. *Wat Res* 14:1421-1426.
- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB).** 1986. Agua. Teste de toxicidade aguda com *Daphnia similis*. Norma L5. 0.18. São Paulo.
- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB).** 1987. Análise estadístico de resultados de testes de toxicidade aguda. Norma L5. 0.17. São Paulo.
- Cordeiro JS.** 1993. O problema dos lodos gerados nos decantadores em estações de tratamento de água. Tese de doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 342 p.
- Cornwell JW, Burmaster JL, Francis JC, Friedline Jr, Jouck C, King PH, Knocke WR, Novak JT, Rolan AT, San Giacomo R.** 1989. Committee report: research needs alum sludge discharge. En: American Water Works Association (AWWA) Sludge: handling and disposal. Denver.
- Degrémont.** 1979. *Manual técnico del agua*. 4^a ed. España.
- Freda J, Dunson WA.** 1985. The influence of external cation concentration on the hatching of amphibian embryos in water of low pH. *Can J Zool* 63:2649-2656.
- Freeman RA, Everhart WH.** 1971. Toxicity of aluminum hydroxide complexes in neutral and basic media to rainbow trout. *Trans Amer Fish Soc* 4:644-658.
- Freeman RA.** 1973. Recovery of rainbow trout from aluminum poisoning. *Trans Amer Fish Soc* 1:152-154.
- Gerencia General de Tecnología Departamento de Ecología y Ambiente (INTEVEP).** 1995. Protocolos estándares para bioensayos de toxicidad con especies acuáticas. Jorge Rodríguez Grau y María Mercedes Esclapés (eds.). Venezuela, 109 p.
- Hall RJ, Driscoll ChT, Likens GE.** 1985. Physical chemical and biological consequences of episodic

aluminum additions to a stream. *Limnol Oceanogr* 30(1):212-220.

Havas M. 1985. Aluminum bioaccumulation and toxicity to *Daphnia magna* in soft water at low pH. *Can J Fish Aquat Sci* 42:1.741-1.748.

Holdich DM, Stanley CS, Ashley CM. 1992. Acute and chronic effects of lowered water quality on the freshwater crustacean isopod, *Asellus aquaticus*. First European Crustacean Conference, Paris, August 31- September 5, Abstracts. 70 p.

Hunter RD. 1990. Effects of low pH and low calcium concentration on the pulmonate snail *Planorbella trivolvis*: a laboratory study. *Can J Zool* 68:1.578-1.583.

International Organization for Standardization (ISO). 1982. Análisis de aguas. Determinación de toxicidad de efluentes o sustancias. Determinación de la inhibición de movilidad de *D. magna* Strauss (Cladocera - Crustacea). OC-00. CDU 617.777:576.097.2.

Lamb DS, Bailey GC. 1981. Acute and chronic effects of alum to Midge larva (Diptera: Chironomidae). *Bull Environ Contam Toxicol* 27:59-67.

Lauren DJ, McDonald DG. 1986. Influence of water hardness, pH and alkalinity on the mechanisms of copper toxicity in juvenile rainbow trout, *Salmo gairdneri*. *Can J Fish Aquat Sci* 43:1488-1496.

Martínez MM. 1997. Bioensayos de ecotoxicidad con *Daphnia magna* y *Tubifex tubifex* para la caracterización de sedimentos fluviales. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias, Departamento de Biología Animal y Genética. Universidad del País Vasco. España, 255 p.

Mejía QB. 1995. Efectos letales sobre *Daphnia pulex* por la exposición a siete sales de metales pesados. Tesis de maestría. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Biología. Universidad de Antioquia. Medellín, 147 p.

Muller HG. 1980. Experiences with test system using *Daphnia magna*. *Ecotoxicol Environ Safety* 4:21-25.

Paulauskis JD, Winner RW. 1988. Effects of water hardness and humic acid on zinc toxicity to *Daphnia magna* Straus. *Aquat Toxicol* 12(3):273-290.

Peláez M. 1993. Evaluación de toxicidad aguda de aguas residuales industriales a través de bioensayos con microcrustáceos. Tesis. Universidad del Valle. Facultad de Ciencias. 100 p.

Phillips S, Unni S. 1991. Content of metallic ions in water and sediments in reservoirs and rivers receiving ash effluents from thermal power stations. *Trop Ecol* 32(2):236-244.

Pynnönen K, Holwerda DA, Zandee DI. 1987. Occurrence of calcium concretions in various tissues of freshwater mussels, and their capacity for cadmium sequestration. *Aquat Toxicol* 10:101-114.

Pynnönen K. 1995. Effect of pH, hardness and maternal pre-exposure on the toxicity of Cd, Cu y Zn to the Glochidial larvae of a freshwater clam *Anodonta cygnea*. *Wat Res* 29(1):247-254.

SAS Institute Inc. SAS / STAT[®] User's Guide, Release 6.06 Edition. Cary, NC : SAS Institute Inc. 1990. 331 p.

Satizábal A, Zúñiga MC, Andrade M. 1999a. Effect of total water hardness on acute toxicity of iron in *Daphnia magna* (Cladocera). (Manuscrito en evaluación).

Satizábal A, Andrade M, Zúñiga MC, Barba LE. 1999b. Influencia de la dureza total del agua sobre los mecanismos de toxicidad del zinc en el cladocero *Daphnia magna*. *Rev AINSA*. (En proceso de publicación).

Silverman H, McNeil JM, Dietz TH. 1986. Interaction of trace metals Zn, Cd, and Mn, with Ca concretions in the gills of freshwater unionid mussels. *Can J Zool* 65:828-832.

Snoeyink VL, Jenkins D. 1980. *Water chemistry*. John Wiley & Sons, Inc. USA. 462 p.

Tisler T, Zagorc-Koncan J. 1994. The toxicity evaluation of wastewater from the chemical industry. *Wat Sci Tech* 30(10):107-111.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). 1987. User's guide: procedures for conducting *Daphnia magna* toxicity bioassays. 600 8-67 011. Corvallis, Oregon.

Wang W. 1987. Factors affecting metal toxicity to (and accumulation by) aquatic organisms- overview. *Environ Int* 13(6):437-457.

Zagatto PA, Bertoletti E, Gherardi-Goldstein E. 1988. Toxicidade de efluentes industriais da bacia do rio Piracicaba. *Rev DAE* 2(1):39-42.

Winner RW, Gauss JD. 1986. Relationship between chronic toxicity and bioaccumulation of copper, cadmium and zinc as affected by water hardness and humic acid. *Aquat Toxicol* 8:149-161.