

Vida Científica

NOVEDADES CIENTÍFICAS EN 2011

EN CIENCIAS AMBIENTALES

EFFECTOS DEL ACCIDENTE NUCLEAR DE FUKUSHIMA EN EL OCÉANO

El 11 de marzo de 2011, como consecuencia del terremoto y posterior tsunami que afectó al noreste de Japón, se produjo en la central de Fukushima (Japón) el mayor desastre nuclear desde la catástrofe de Chernóbil (Ucrania, 1986). Los primeros fallos técnicos se registraron el mismo día del seísmo con la parada de los sistemas de refrigeración de dos reactores y de cuatro generadores de emergencia. Como consecuencia de estos incidentes aparecieron las primeras evidencias de la fusión parcial del núcleo, explosiones de hidrógeno que destruyeron el revestimiento de los edificios que albergan los reactores y otras explosiones que dañaron los tanques de contención. También se sucedieron múltiples incendios y las barras de combustible nuclear almacenadas en las piscinas comenzaron a sobrecalentarse. La refrigeración de los reactores, tanto con agua dulce como de mar, y la liberación

de agua altamente contaminada de los edificios dañados produjeron vertidos radiactivos directamente al mar.

En estos momentos, los impactos en el océano de las emisiones de radionúclidos desde la central de energía nuclear de Fukushima Dai-ichi siguen siendo difíciles de cuantificar. Sin embargo, K. Buesseler, perteneciente al Woods Hole Oceanographic Institution of Massachusetts (EEUU), en colaboración con investigadores de diferentes centros japoneses, (Meteorological Research Institute y Japan Agency for Marine-Eart Science and Technology) ha publicado un artículo donde compara la información relativa a las concentraciones de isótopos radiactivos de yodo y cesio en muestras de agua del océano próximas al punto de descarga de la central, presentada por dis-

(a)

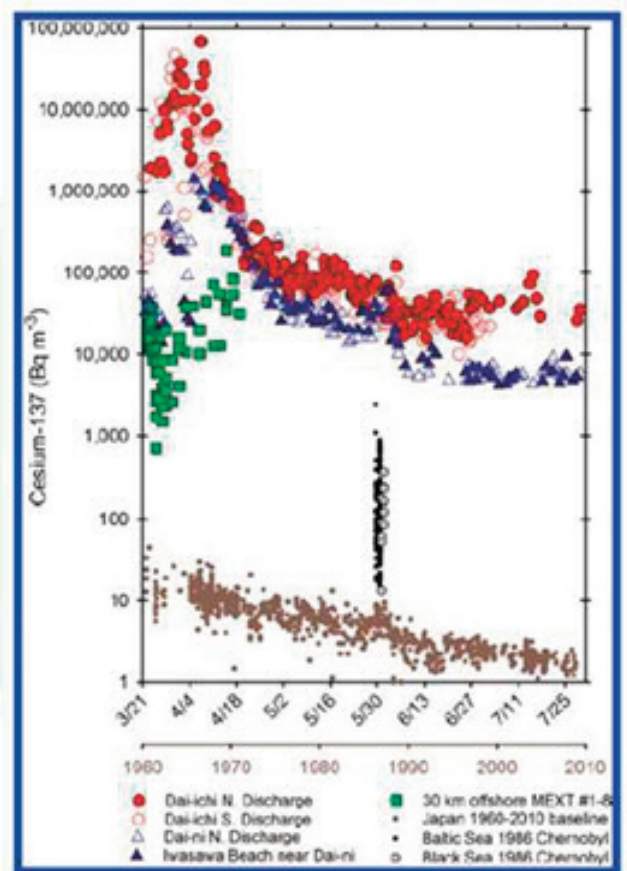
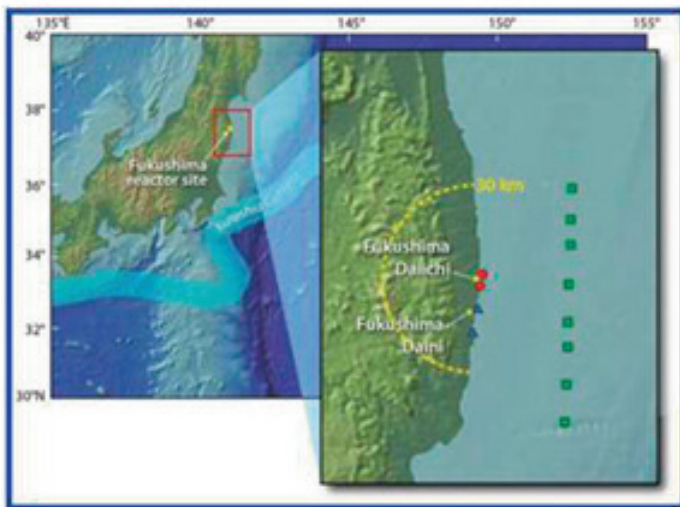


Figura 1. (a) Mapa de localización de las tomas de muestras en diferentes puntos próximos a la zona de Fukushima Dai-ichi. (b) Concentraciones de ^{137}Cs (Bq m^{-3}) en la superficie del océano para las distintas zonas cercanas a la planta nuclear: (●) norte y sur de los canales de descarga, (▲) 10 km al sur, (△) 16 km al sur y (■) a 30 km. Los datos se comparan con los valores máximos de ^{137}Cs históricos (1960-2010) medidos en la costa este de Japón y en las aguas del mar Negro y el Báltico por la influencia de Chernóbil (1986).

tintas compañías (TEPCO, Tokyo Electric Power Company) y agencias japonesas, con los datos obtenidos en estudios previos sobre niveles de radionúclidos en océanos (*Environ. Sci. Technol.*, 45, 9931-9935, 2011).

El análisis de los datos muestra un pico máximo de ^{137}Cs a principios de abril (un mes después del terremoto) y una disminución aproximada de 1.000 veces en el mes siguiente. Estos investigadores destacan que a finales de julio las concentraciones seguían siendo más altas de lo esperado, 10.000 veces mayores que los niveles medidos en 2010 en las aguas costeras de Japón, lo que implica que siguen existiendo emisiones procedentes de los reactores o bien de otras fuentes contaminadas, como por ejemplo las aguas subterráneas o los sedimentos costeros. Según los autores, el impacto de este accidente nuclear en los océanos es mayor que el de Chernóbil, y estos datos son insuficientes para conocer realmente la extensión del área contaminada, la cantidad de isótopos liberados, la absorción por parte de los organismos marinos, los efectos sobre el plancton, la cadena trófica, etc. Probablemente tendrá que pasar bastante tiempo para que haya resultados disponibles que permitan evaluar plenamente las dimensiones de esta catástrofe.

APLICACIÓN DE AGUA OXIGENADA PARA LA REMEDIACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS CON PRODUCTOS ORGÁNICOS

En la actualidad se están aplicando diversas técnicas en la recuperación de suelos contaminados con hidrocarburos como la oxidación química *in situ* (ISCO), donde se emplean agentes oxidantes para transformar los contaminantes orgánicos en CO_2 y derivados fácilmente biodegradables. En el proceso Fenton clásico se utiliza peróxido de hidrógeno (H_2O_2), como agente oxidante, e iones ferrosos (Fe^{2+}) que actúan como catalizador. Los cationes Fe^{2+} descomponen el H_2O_2 dando lugar a radicales hidroxilo (OH^\bullet) que reaccionan con los contaminantes orgánicos. Estas reacciones de oxidación son rápidas (finalizan en unas horas) y aunque los valores de pH óptimo se encuentran entre 2 y 4, también se pueden producir en condiciones neutras. La principal limitación para la aplicación de este proceso en la remediación de suelos es la inestabilidad del H_2O_2 en este medio y su rápida descomposición por reacción con los componentes naturales del suelo (materia orgánica y minerales). La concentración del oxidante disminuye drásticamente

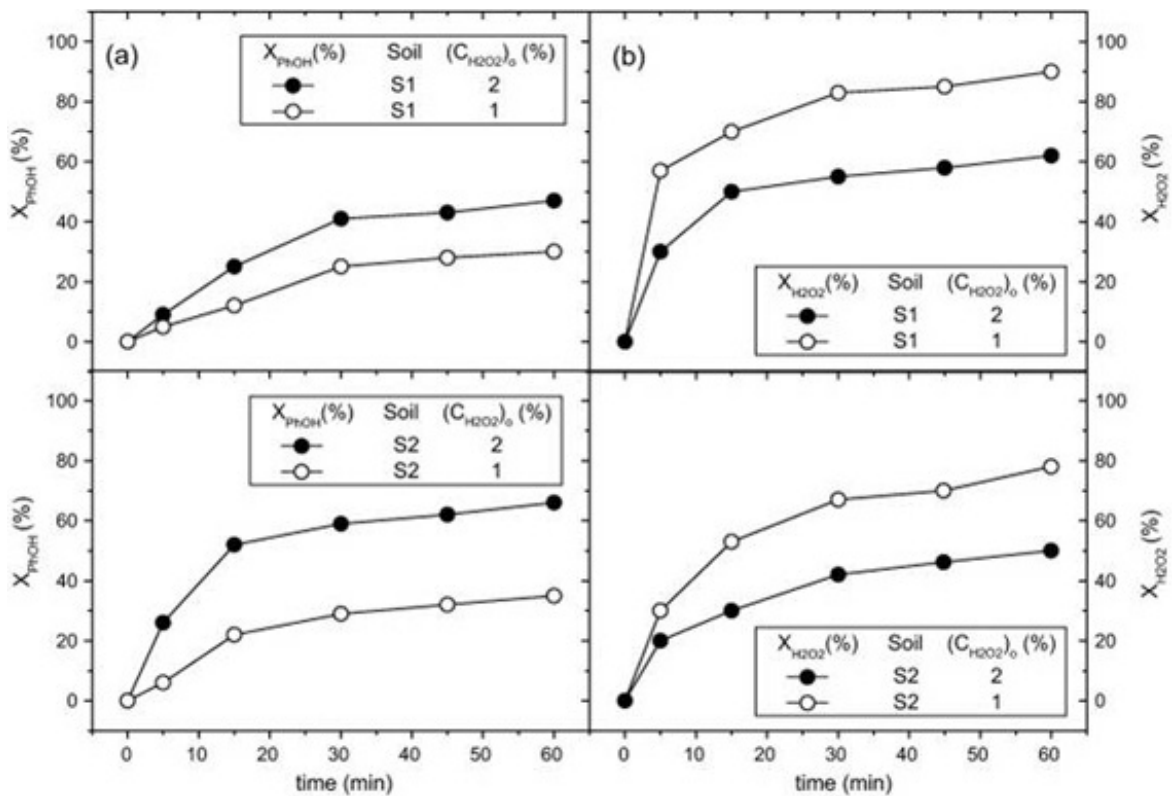


Figura 2. (a) Eliminación de fenol en dos suelos contaminados (S1 y S2) con el tratamiento Fenton-like. (b) Descomposición del H_2O_2 durante el proceso.

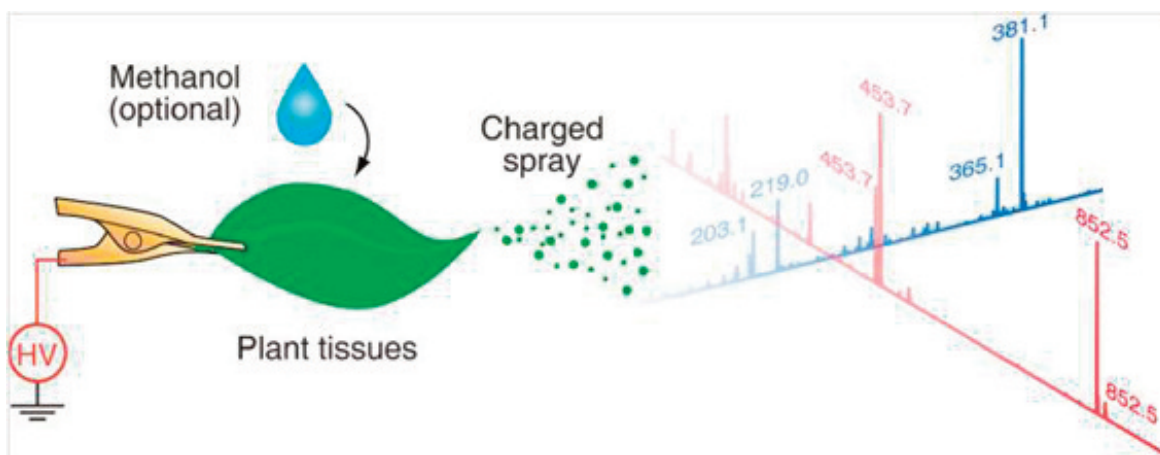


Figura 3. Esquema del análisis in vivo de especies vegetales mediante espectroscopía de masas.

desde el punto de aplicación hasta la zona donde está localizada la contaminación, y se requieren elevadas concentraciones de H_2O_2 . Por otra parte, es necesario asegurar la presencia de la especie metálica de Fe en el suelo, que se consigue mediante la adición de sales como por ejemplo el sulfato de hierro, $FeSO_4$.

El grupo de investigación de Intensificación de Procesos Químicos y Medioambientales (INPROQUIMA) de la Universidad Complutense de Madrid, UCM, ha desarrollado un nuevo procedimiento denominado "Fenton modificado" o "Fenton-like" que permite superar estos inconvenientes. En uno de los trabajos publicados han evaluado la efectividad de este método en dos suelos (S1 y S2) contaminados con fenol y que presentan alto contenido en materia orgánica y pH neutro. El fenol es un contaminante con alta toxicidad y persistencia en el medio ambiente y han observado que en la muestra de suelo con alto contenido en materia orgánica existe una mayor retención. Además, se produce competencia por los radicales hidroxilo y existe una menor eficacia en la remediación de este tipo de suelos (*Chem. Eng. J.*, 170, 36-43, 2011). Continuando con esta línea de investigación han descrito la utilización del proceso Fenton-like con agentes quelantes (EDTA, citrato, etc.), que permiten que el catalizador Fe^{2+} presente una disponibilidad inmediata, y con compuestos como los fosfatos que mejoran la estabilidad del H_2O_2 . Se ha empleado en la remediación de un suelo contaminado con 2,4-dimetilfenol (DMF), alcalino (pH=7,8), con un alto contenido en materia orgánica (10,1%) y en Fe ($Fe_2O_3 = 34,39$ mg/g suelo). Se ha adicionado H_2O_2 con una concentración inicial de 0,29 M, en sistemas en discontinuo y con una re-

lación líquido-suelo de 2 ml/g, a 20°C, usando EDTA y citrato con concentraciones iniciales de 20 y 50 mM. El proceso favorece la generación de los radicales OH^* , con lo que se incrementa la conversión de contaminante sin necesidad de tener que ajustar el pH a valores ácidos, y se aumenta la estabilidad del H_2O_2 al disminuir la conversión del oxidante (*Chemosphere*, 84, 260-264, 2011).

NUEVOS MÉTODOS ANALÍTICOS "NO DESTRUCTIVOS" DE PRODUCTOS NATURALES

Las plantas son sistemas complejos que contienen una gran variedad de compuestos químicos, que van desde moléculas de pequeño tamaño hasta biopolímeros y que pueden modificarse en función del tiempo o en determinadas circunstancias. La caracterización de estos compuestos se ha llevado a cabo mediante métodos tradicionales de análisis de productos naturales, donde se puede perder gran cantidad de información. La espectroscopía de masas (MS) es una técnica consolidada que se ha utilizado habitualmente por ser muy selectiva y sensible, aunque para realizar las medidas se requiere una minuciosa preparación de las muestras y/o separación por cromatografía. El desarrollo de la ionización por electrospray (ESI) para el análisis de macromoléculas biológicas dio lugar a que John Bennett Fenn fuese galardonado en 2002 con el Premio Nobel de Química.

Ouyang Zheng, R. Graham Cooks y otros colaboradores de la Universidad de Purdue (EE.UU.) han desarrollado una nueva técnica "leaf spray" para estudiar muestras *in vivo* y caracterizar materiales vegetales me-

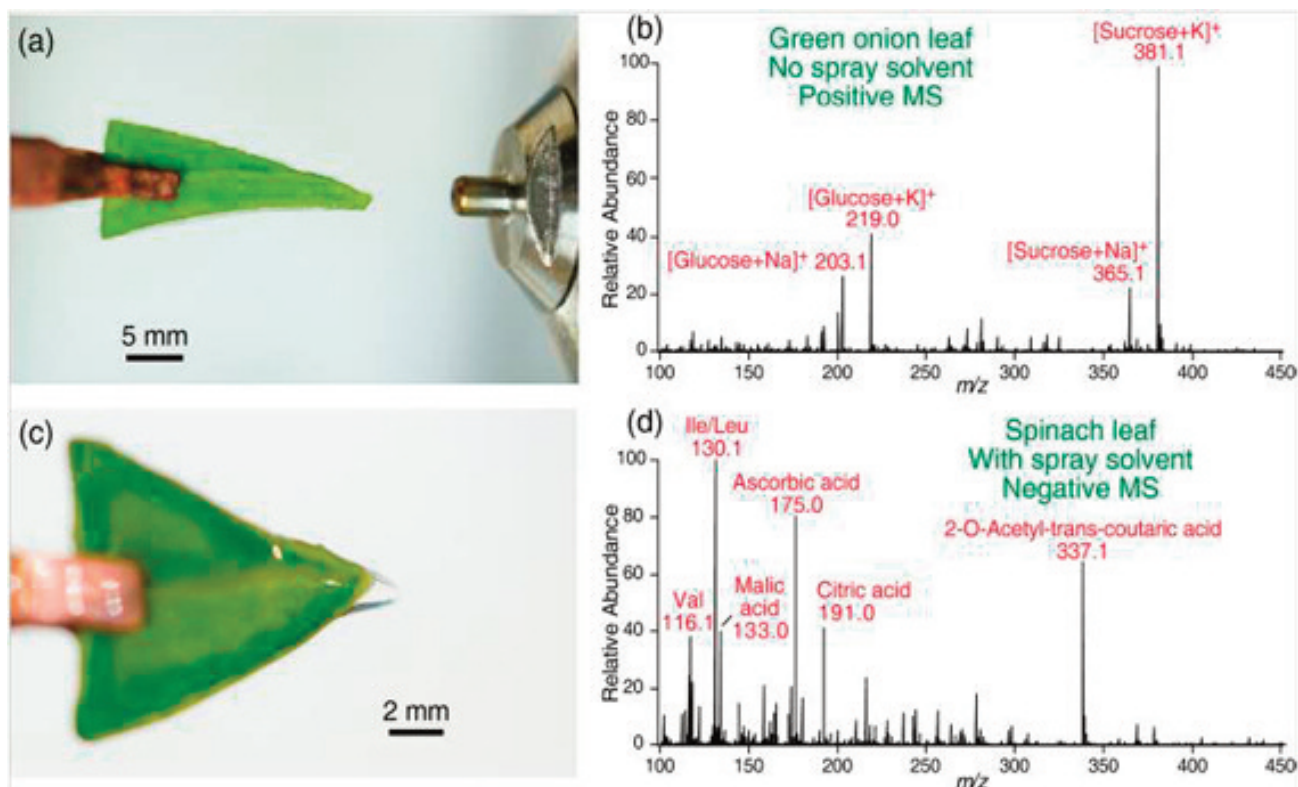


Figura 4. (a) Para la ionización de hojas de cebolla debido al alto contenido de agua no se necesita la utilización de disolvente. (b) Espectro de masas de hoja de cebolla con picos correspondientes a glucosa y sucrosa. (c) En el caso de las hojas de espinaca con menor contenido en agua se añade metanol como disolvente. (d) Espectro de masas de diferentes aminoácidos y ácidos orgánicos presentes en hojas de espinaca.

dante espectrometría de masas. Se basa en otro método que consiste en ionizar analitos absorbidos en papel mojado y que se someten a un alto potencial eléctrico a través de una superficie húmeda, para formar una pulverización o aerosol de sustancias químicas ionizadas incluidas en diminutas gotas de líquido. En este caso utilizan un procedimiento donde los tejidos cortados de las plantas se unen a electrodos de cobre y se aplican una diferencia de potencial de 4,5 kV, con el objetivo de pulverizar los tejidos y conseguir que los productos químicos pasen por la válvula de entrada al espectrómetro de masas (*Anal. Chem.*, 83, 7608-7613, 2011).

Este método lo han probado con éxito en el análisis de hojas, raíces, semillas y frutas de diferentes tipos de especies vegetales y han determinado alcaloides, azúcares, lípidos, aminoácidos y otros compuestos químicos de los tejidos. Entre las principales ventajas se encuentra que es un método no invasivo y que sólo se requiere agua como disolvente (opcionalmente se puede emplear metanol). Además, el análisis se realiza en segundos, lo que permitiría medir de forma rutinaria los cambios químicos que se producen en las plantas, como por ejem-

plo las respuestas al estrés, el metabolismo, etc. Hasta ahora, estos estudios demandaban gran cantidad de tiempo para la preparación de las muestras.

LOS SEDIMENTOS DE *POSIDONIA OCEANICA* ALBERGAN UN ARCHIVO HISTÓRICO DE METALES PESADOS EN EL MAR MEDITERRÁNEO

En los últimos 1.200 años la concentración de metales registrada en *Posidonia oceanica* ha experimentado un incremento continuo debido a la intensificación de la agricultura y ganadería, así como al impulso de la actividad minera y la construcción de ciudades y vías de comunicación. Este aumento se ha acelerado desde hace 350 años, lo que coincide con la revolución industrial. Es de especial relevancia durante esta época la elevada concentración registrada de plomo y arsénico, dos de los contaminantes más peligrosos que se asocian, entre otros, a la industria siderúrgica, la quema de combustibles fósiles, el vertido de residuos y la utilización de pesticidas y fertilizantes. Las praderas de *Posidonia* no sólo generan registros milenarios de la contaminación por metales en los ecosistemas marinos, sino que también

actúan como sumideros de metales almacenándolos en grandes cantidades de estos elementos y reteniéndolos durante milenios.

Una investigación dirigida por M.A. Mateo del CSIC ha revelado que los primeros vestigios de contaminación por metales pesados en el mar Mediterráneo debido a la actividad humana tuvieron lugar hace 2.800 años. Esta fecha coincide con el desarrollo de las civilizaciones del periodo griego y romano. En este estudio se ha analizado la concentración de diversos metales (hierro, manganeso, níquel, cromo, plomo, cadmio, zinc, arsénico y aluminio) en los sedimentos de las praderas de *Posidonia oceanica* en la Bahía de Portlligat (Gerona). Dichas praderas cubren el 69% del fondo de la bahía y alcanzan 5 metros de profundidad. El análisis de estos sedimentos ha proporcionado registros de la abundancia de metales en la costa mediterránea desde hace 4.500 años, albergando así un archivo prehistórico de la contaminación por estos elementos. Los resultados describen un aumento inicial de las concentraciones de hierro, cobre, plomo, cadmio, zinc y arsénico hace 2.800 años, especialmente durante el periodo griego (2680-2465 años) y romano (2150-1740 años). Estos datos muestran una importante y temprana fuente de contaminación antropogénica, asociada al desarrollo cultural y tecnológico que tuvo lugar en la costa mediterránea (*Science of the Total Environment*, 409, 4831-4840, 2011).

DESTRUCCIÓN SIN PRECEDENTES DE LA CAPA DE OZONO

La capa de ozono de la estratosfera, que se extiende desde los 15 a los 35 km de altitud, protege la Tierra de

los rayos ultravioletas del Sol, lo que evita en gran medida quemaduras y cáncer de piel. El agujero de la capa de ozono se produce cuando se favorecen las reacciones que transforman los CFCs en cloro atómico, el cual cataliza la destrucción fotoquímica del ozono. Estos compuestos fueron prohibidos a partir de 1987, cuando varios países firmaron el Protocolo de Montreal. Sin embargo, la larga vida en la atmósfera de estas sustancias permite que la posibilidad de pérdidas de la capa de ozono continúe durante décadas.

Según un estudio dirigido por la NASA y en el que han participado otras instituciones, entre ellas el Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial de España (INTA), la cantidad de ozono destruido en el Ártico a principios de 2011 fue comparable al agujero de la capa de ozono de la Antártida. En la Antártida, el ozono se elimina completamente dando lugar a un agujero cada año, mientras que en el Ártico, de mayor temperatura, la pérdida es muy variable y hasta ahora más limitada. Sin embargo, la pérdida registrada a principios de 2011 fue del 80% entre los 18-20 km de altitud, por primera vez similar a la del agujero de ozono antártico. Este estudio, dirigido por G.L. Manney *et al.*, demuestra que esta mayor pérdida ha sido causada por un periodo inusualmente prolongado de temperaturas extremadamente bajas en la estratosfera. También se debe a que el vórtice polar, fenómeno en el que los vientos circulan alrededor de la región del Ártico, ha sido más intenso de lo normal (*Nature*, 478, 469-475, 2011).

Estas investigaciones sobre la pérdida de ozono se han llevado a cabo mediante observaciones diarias de nubes y gases por los satélites Aura y CALIPSO de la

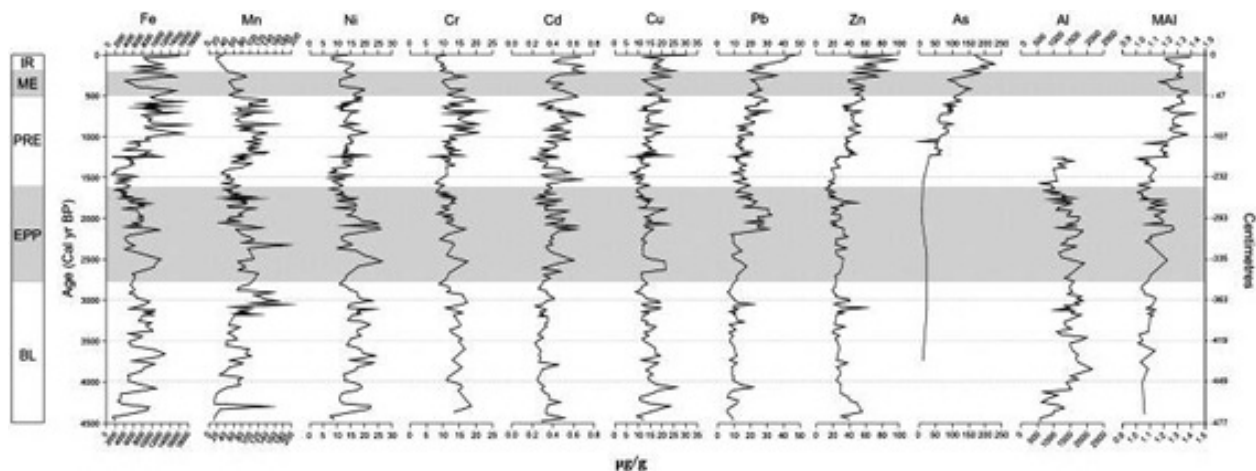


Figura 5. Cambios en la concentración de metales en *Posidonia oceánica* durante los últimos 4.500 años.

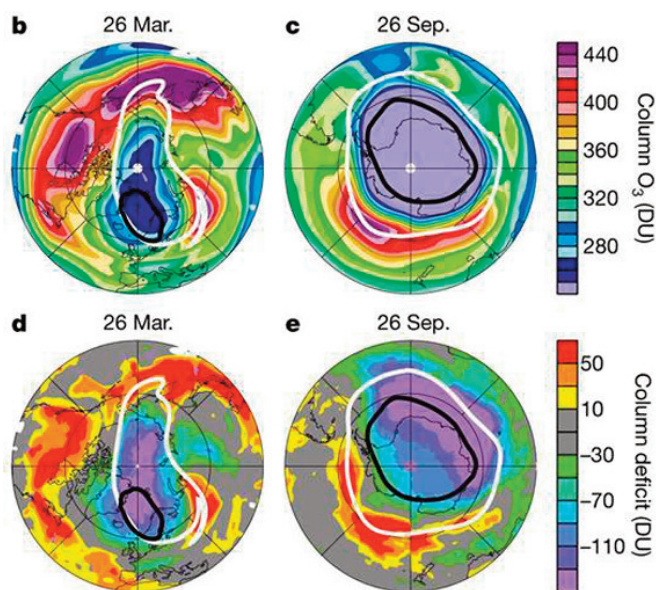


Figura 6. Mapas de cantidad total de ozono y déficit de ozono en el Ártico y en la Antártida.

NASA y por sondas instaladas en globos y se han analizados datos meteorológicos y modelos atmosféricos. En el invierno 2010-2011 el periodo frío en el Ártico superó en más de 30 días a los inviernos precedentes, lo que afectó gravemente a la cantidad de ozono estratosférico al actuar las formas más activas de cloro durante un periodo más largo. Los autores de este estudio afirman que

en la actualidad no es posible predecir si la disminución de ozono se producirá de nuevo o de forma más extrema.

EL RITMO DEL CAMBIO CLIMÁTICO EN ECOSISTEMAS TERRESTRES Y MARINOS

El cambio climático es una amenaza para la biodiversidad del planeta. Las especies, para poder hacer frente a los cambios de temperatura, se desplazan hacia otras regiones o modifican su momento de reproducción o de puesta de huevos.

Un estudio realizado por un equipo internacional de científicos ha medido el ritmo al que se produce el cambio climático y cómo afecta a la distribución de especies y a la llegada de las estaciones. En este trabajo se han medido los cambios térmicos, a partir del análisis de las temperaturas superficiales globales de los últimos 50 años, para calcular la distribución de la velocidad y de los cambios estacionales de las temperaturas en ecosistemas terrestres y marinos. A pesar de que en los ecosistemas terrestres el calentamiento ha sido hasta tres veces más rápido que en los ecosistemas oceánicos, en estos últimos la velocidad del cambio climático ha sido mayor en algunas latitudes, donde las isoterms se han llegado a desplazar hasta 200 km por década. Los datos también muestran que en ambos ambientes el comienzo de la primavera se adelanta aproximadamente unos 2 días cada

10 años. Los elevados ritmos en los cambios de temperatura y de las fechas de las estaciones amenazan seriamente a las especies, especialmente si la velocidad del cambio climático supera la velocidad de dispersión de los organismos o si aparecen barreras que impidan los desplazamientos. En los océanos el ritmo de cambio climático es más rápido en las latitudes donde hay una mayor riqueza en biodiversidad, como en las regiones ecuatoriales. Estas medidas pueden llevar a predecir los cambios en la distribución de las especies y en su fenología (*Science*, 334, 652-655, 2011).

Consuelo Escolástico León y
Javier Pérez Esteban
Dpto. de Química Orgánica
y Bio-Orgánica

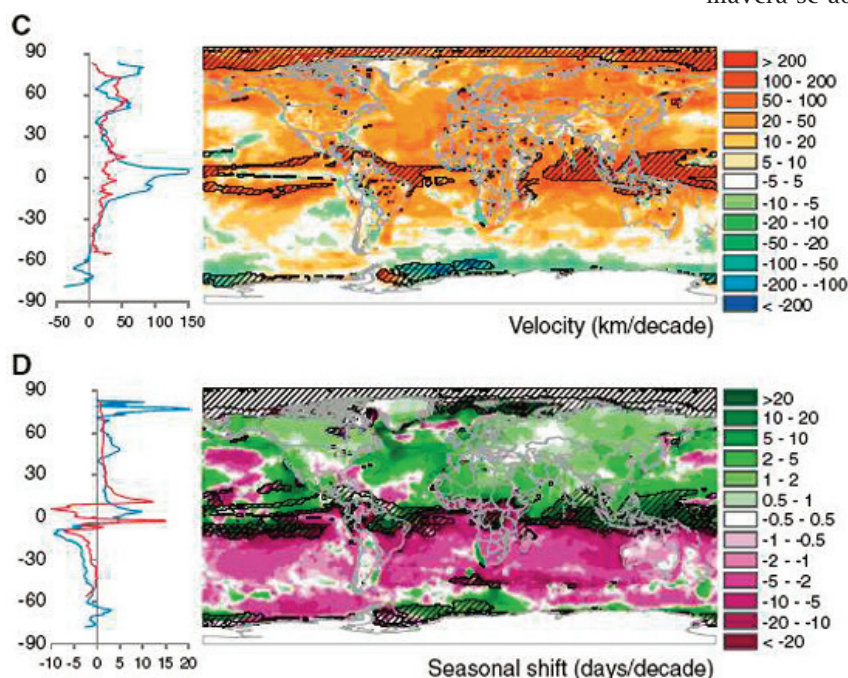


Figura 7. Velocidad del cambio climático (arriba) y cambio en el comienzo de la primavera (abajo).