

**CRITERIOS DE CALIDAD DE SUELOS Y DE AGUAS O EFLUENTES TRATADOS PARA
USO EN RIEGO**

MOLIBDENO

- 1. OCURRENCIA EN EL MEDIO AMBIENTE..... 1**
 - 1.1. FUENTES 1
 - 1.2. NIVELES NATURALES 1

- 2. MOLIBDENO EN RIEGO..... 1**
 - 2.1. EFECTOS DE EXCESO DE MOLIBDENO..... 1
 - 2.2. FACTORES A CONSIDERAR 1
 - 2.2.1. Drenaje del Suelo 1
 - 2.2.2. pH en el suelo..... 2
 - 2.2.3. Molibdeno en Suelos y Plantas 3
 - 2.2.4. Tasas Cobre Molibdeno..... 4
 - 2.3. CRITERIO DE LA LITERATURA 4
 - 2.4. CRITERIO RECOMENDADO 5
 - 2.5. RAZONES..... 6
 - 2.5.1. Terrenos Pobrementemente Drenados con Cultivos de Forraje 6
 - 2.5.2. Terrenos Bien Drenados o Terrenos Pobrementemente Drenados con Altas Tasas de Cobre Molibdeno en Aguas de Riego con Cultivos de Forraje 6
 - 2.5.3. Riego de Cultivos No Forrajeros..... 7

- 3. REFERENCIAS 8**

1. OCURRENCIA EN EL MEDIO AMBIENTE

El molibdeno es un elemento esencial para todas las formas de vida. El rol del molibdeno en las plantas es estimular la fijación de nitrógeno y la reducción de nitrato. Esto es llevado a cabo en suelos por bacterias y en el agua por ciertas algas que convierten el nitrógeno molecular en amoníaco. El molibdeno tiene seis estados de valencia, pero ocurre preferentemente como Mo^{3+} , Mo^{5+} y Mo^{6+} .

1.1. Fuentes

El molibdeno no ocurre en la naturaleza en su estado metálico o libre, sino que sólo es encontrado químicamente combinado con otros elementos. Pequeños depósitos de minerales que producen molibdeno ocurren en todo el mundo, pero sólo la molibdenita (MoS_2) es de importancia comercial.

1.2. Niveles Naturales

La concentración total de molibdeno en los suelos promedia 1 a 2 ppm. Las concentraciones altas de molibdeno en los suelos han sido asociadas con material sedimentario.

2. MOLIBDENO EN RIEGO

El principal problema relacionado al riego con agua que contienen altas concentraciones de molibdeno es que este compuesto es absorbido y concentrado por las plantas. Altas concentraciones de molibdeno rara vez retrasan el crecimiento de la planta, pero pueden causar problemas tóxicos a animales rumiantes que se alimentan de estas plantas.

2.1. Efectos de Exceso de Molibdeno

Pastizales con concentraciones de molibdeno de 10 ppm han causado molibdenosis en algunos animales rumiantes, aunque estos problemas también han estado asociados con pastos que contienen tan poco como 5 ppm.

2.2. Factores a Considerar

Reid and Horvart (1980) reportaron que “el abastecimiento de iones a las raíces de la planta está controlada por procesos de transmisión, difusión e interceptación y la raíz produce eliminación de aniones complejos orgánicos para disolver metales fijados por absorción” Todos estos procesos pueden estar influenciados por el entorno del suelo, incluyendo la acidez del suelo, contenido de humedad, temperatura y tipo de planta.

2.2.1. Drenaje del Suelo

Kutoba et al (1963) encontraron que la respuesta de las plantas a concentraciones de molibdeno depende del tipo de suelo. Los suelos estudiados fueron uno drenado pobremente

(fino, limo gravoso) uno excesivamente drenado (fino, gravoso, arena limosa) y otro bien drenado (fino, limo arenoso). Sin embargo, para todos los suelos, una condición de suelo húmedo incrementa la concentración de molibdeno en el suelo y plantas comparado a un suelo similar bajo condiciones secas.

Reid and Horvart (1980) encontraron que los suelos a menudo asociados con problemas de cobre y molibdeno en animales rumiantes son turbas y otros suelos pobremente drenados con altos contenidos de materia orgánica. Thorton (1977) encontró que el molibdeno captado aumenta con el pH y el contenido de carbón orgánico en el suelo.

La mayoría de los suelos contiene entre 0,6 y 3,5 pm de molibdeno. El molibdeno soluble en el agua puede ser extraído por las plantas, pero también puede ser adsorbido en suelos alcalinos o de bajo contenido de cobre

2.2.2. *pH en el suelo*

El pH, la materia orgánica, el cobre, hierro, manganeso, fósforo y azufre del suelo puede influenciar la asimilación de molibdeno por las plantas. La adsorción de molibdeno a partículas de suelo es conocida para valores bajos de pH. La fijación de molibdeno en los suelos se incrementa con la acidez a pH 2,2 debido a la formación de molibdeno insoluble del fierro y aluminio. La relación máxima de molibdeno retenido desde el suelo se lleva a cabo en el rango de pH 5,0 a 8,5.

Los efectos del pH del suelo sobre la concentración de molibdeno en una planta se muestran en Tabla 1.

Tabla 1
Efecto del pH del Suelo sobre el Suelo y la Planta

pH del Suelo	Contenido de Molibdeno (ppm)	
	Suelo	Planta
5,5 – 5,7	24	< 1
5,9 – 7,9	< 24	60

Fuente: BRITISH COLUMBIA WATER QUALITY GUIDELINES

Barshad (1951) reportó que en suelos ligeramente alcalinos, neutros o ácidos, mientras mayor es la cantidad de molibdeno soluble en agua en el suelo, mayor es el contenido de molibdeno de la planta. El también informó de una disminución en el contenido de molibdeno de la planta en suelo con pH sobre 8,0 o bajo 7,0 (El contenido de molibdeno más alto de la planta estaba en el rango de 7,0 -8,0).

La relación de alto molibdeno en plantas a humedad del suelo fue más cercana que la relación a pH del suelo. La razón para esto es que en suelos pobremente drenados no es posible perder molibdeno disuelto por aguas de percolación profunda. Esto permite al molibdeno soluble permanecer en la zona de la raíz hasta que es removido por la cosecha. Allaway citó a Jackson que “en suelos bien drenados, incluso en suelos alcalinos, las aguas de riego de una concentración de molibdeno relativamente alto pueden ser usadas sin riesgo de producir forrajes de alto molibdeno, aunque estas mismas aguas podrían poner en riesgo en suelos pobremente drenados” y desde la academia de ciencias: “Para cualquier contenido de molibdeno dado, los suelos orgánicos y aquellos con problemas de drenaje son los más

tóxicos”. Esto confirma a información dada por Kubota et al (1963) quien encontró que aunque el contenido de molibdeno de ambos suelos, los bien drenados y los pobremente drenados era el mismo y ambos eran alcalinos, las plantas crecidas en suelos pobremente drenados tenían las mayores concentraciones de molibdeno.

2.2.3. Molibdeno en Suelos y Plantas

Molibdeno se acumula en ausencia de sulfato. Su consumo por las plantas puede ser reducido por el incremento de niveles de sulfato en el suelo.

El molibdeno en el suelo es particularmente inmóvil en un ambiente de oxidación rico en hierro. El movimiento o retención de molibdeno y los niveles consecuentes en el suelo están influenciados por la cantidad de arcilla presente (la cual puede influenciar la capacidad de intercambio).

Chappell (1973) informó que las aplicaciones de molibdeno en el suelo aumentaron las concentraciones en las plantas como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2
Efecto en algunos cultivos de la Aplicación de Molibdeno a Suelos

Descripción del Tipo de Suelo	Tipo de Planta	Tasa de Aplicación de Molibdeno (Kg/há)	Incremento de Molibdeno en la Planta (ppm) (peso seco)
Limo Arenoso Neutro	Alfalfa	1	5,2*
Limo Arenoso Neutro	Pastizal Largo	1	3,5*
Suelo Turba	Trébol Blanco	0,22	10,5
Desconocido	Alfalfa	1,79	1,7
Desconocido	Alfalfa	7,17	11,7
Limo Arcilloso	Lotus corniculatus	20	148
Calcareous (pH > 6,5)	Alfalfa	1	2,9
Limo Arenoso (pH 5,6 – 6,1)	Carpeta de Césped	2,2	>10 (después de 5 años)
Suelo Turba Acido	-	0,84	98 (después de 1 año) bajó a 11 (después de 3 años)

Fuente: BRITISH COLUMBIA WATER QUALITY GUIDELINES

Las concentraciones de molibdeno en la alfalfa y pasto largo (tall fescue) confirmaron el descubrimiento de otros autores quienes encontraron que para un mismo suelo el contenido de molibdeno de las hierbas variaba con la especie. Generalmente, las legumbres absorben considerablemente más molibdeno que los cultivos que no pertenecen a esta especie.

Aplicaciones de lodo de agua residual con 5 ppm de molibdeno a un suelo alcalino en el cual el trébol blanco y el centeno (rye grass) fueron plantados, causaron un cambio no apreciable en el molibdeno de la plantas. Sin embargo, la aplicación de 103 ppm de molibdeno al mismo tipo de suelo con trébol blanco y centeno causaron consumo excesivo de molibdeno en el trébol blanco.

Kubota et al (1963) informaron que las leguminosas con concentraciones de molibdeno tóxicas, eran cultivadas en suelos húmedos con ≥ 1 ppm de molibdeno. La mayoría de las leguminosas con concentraciones de molibdeno de ≥ 10 ppm en Oregón estaban en los suelos húmedos en planicies inundadas. Interesantemente, los suelos bien drenados tenían tanto molibdeno como los suelos pobremente drenados. Sin embargo, las concentraciones de molibdeno en las leguminosas de los primeros eran más bajas que en los últimos. Kubota et al (1963) encontraron que las concentraciones de molibdeno en plantas cultivadas en suelos bien drenados no eran altas a pesar del pH del suelo o del material del suelo.

Si se requiere producción de cultivos de forraje en áreas de alto molibdeno, la cosecha y el secado del forraje, reducirán el riesgo de toxicidad del molibdeno bajo los niveles que ocurren cuando los forrajes son pastados como plantas verdes. El mecanismo que permite que esto suceda no es totalmente comprensible. Sin embargo, parece que tiene que ver con un cambio en la forma química del molibdeno.

2.2.4. Tasas Cobre Molibdeno

La tasa de cobre molibdeno en plantas es un factor importante en la determinación si los problemas ocurrirán en animales rumiantes. Miltimore and Mason (1971) analizaron el alimento de animales rumiantes en British Columbia. Estos autores obtuvieron una tasa cobre molibdeno de 2:1 como un valor crítico, ya que no ocurrirán problemas con tasas de 4,3:1 mientras algún problema ocurrirá con una tasa de 2,3:1 y varios problemas se producirán con una tasa de 1,0:1. En este análisis se asumió que las concentraciones de sulfato fueron distribuidas en forma aleatoria incluso aunque estas concentraciones sean críticas. Miltimore and Mason (1971) encontraron “una tendencia para concentraciones relativamente altas de molibdeno están asociadas con las más bajas concentraciones de Cu, resultando en tasa desfavorables de Cu/Mo”, Miltimore et al (1970) habían encontrado que cerca del 95% de todas las comidas tenían < 10 ppm de cobre, el mínimo recomendado para ganado. Así los suplementos de cobre, serán necesarios si el molibdeno está presente en cantidades significativas.

2.3. Criterio de la Literatura

La Federal Water Pollution Control Administration (1968) ha sugerido un valor estándar para aguas de riego de 5 ppb de Mo para usos continuos sobre suelos y 50 ppb para uso de corto plazo. Este estándar está basado sobre una investigación de invernadero realizado por Kubota et al (1963) en que 5 ppb de Mo en la solución de suelo fue asociada con trébol Alsike (*Trifolium hybridum*) que contiene 10 ppm de molibdeno. Este valor estándar está abierto a preguntas debido a que la concentración de la solución de suelo está relacionada a la cantidad disponible de Mo en el suelo y no directamente al nivel de 5 ppb en aguas de riego.

Un criterio de datos más actualizados propuso 0,01 mg/L para uso continuado de agua sobre todo tipo de suelo y 0,05 para uso de corto plazo sobre el suelo que reacciona con este elemento. Este criterio también estaba basado sobre el trabajo de Kubota et al (1963) quien encontró que concentraciones de molibdeno de 0,01 mg/L o mayores en soluciones de suelo estaban asociadas con niveles de toxicidad animal de este elemento en trébol Alsike.

Los efectos del molibdeno en el uso de agua de riego son resumidos en la Tabla 3.

Tabla 3
Criterios sobre Molibdeno en los Diferentes Usos del Agua de Riego

Usos de Agua de Riego	Criterios
Aplicación a cultivos comerciales.	La calidad del cultivo es determinada por la toxicidad del molibdeno a los animales.
Aplicación para mantener sustentabilidad del suelo regado.	Acumulación en el suelo a concentraciones donde la calidad del cultivo es afectado.
Mantenición de equipos de riego.	Efectos desconocidos.

Fuente: SOUTH AFRICAN WATER QUALITY GUIDELINES

2.4. Criterio Recomendado

Los suelos pobremente drenados permiten mayor aplicación de molibdeno para permanecer dentro de la zona de raíces. Por lo tanto, todo el molibdeno aplicado potencialmente está disponible. Por consiguiente, es deseable tener dos tipos de criterios como un mínimo. Uno para suelos bien drenados y otro para suelos pobremente drenados.

El cobre es el elemento más importante relacionado a los efectos de molibdeno. Se ha sugerido que para plantas en British Columbia, una tasa de cobre a molibdeno de 2:1 es crítica. Por lo tanto, tasas de cobre molibdeno más grande que 2:1 son deseables. Parece razonable que para alcanzar estas tasas en las plantas, debería también estar presente en el suelo y agua de riego. El sulfato es también un elemento extremadamente importante en relación al molibdeno consumido. Las tasas de sulfato molibdeno no han sido sugeridas en la literatura. Por lo tanto, se requieren nuevos estudios para determinar la tasa crítica de sulfato molibdeno.

Mas importante, sin embargo, es si la tierra en la cual el agua de riego esta siendo aplicada será usada para producir alimento para animales rumiantes. Las aguas de riego altas en molibdeno pueden ser usadas con más seguridad sobre terrenos utilizados para cultivos más que para producción de forraje. También es probable que las áreas rurales usadas por otros cultivos no revertirán la producción de forraje, ya que los cultivos de forraje son usualmente cultivos sobre terrenos mas marginales en áreas que producen comestibles.

Por lo tanto, el drenaje, la presencia de cobre y los tipos de cultivo son factores importantes para establecer criterios sobre Mo en agua de riego. Tabla N°4

Tabla 4
Condiciones para el Riego con Aguas con Molibdeno

Concentración de Mo	Condiciones
0,01 mg/L promedio* 0,05 mg/L máximo*	Suelos pobremente drenados usados para cultivos de forraje con tasa de Cu/Mo <2:1 en aguas de riego
0,02 mg/L promedio* 0,05 mg/L máximo*	Suelos bien drenados usados para cultivos de forraje o, suelos pobremente drenados usados para cultivos de forraje con tasa de Cu/Mo ≥2:1 en aguas de riego
0,03 mg/L promedio*	Riego de cultivos no forrajeros

* valores máximo y promedio aplicados durante la temporada de riego, con valores promedio que son calculados de muestras recogidas a un mínimo de una vez por semana por cinco semanas en un período no mayor a 30 días.

Fuente: BRITISH COLUMBIA WATER QUALITY GUIDELINES

La Tabla 5 muestra los efectos del molibdeno usado en aguas de riego sobre la calidad del cultivo y sustentabilidad del suelo.

Tabla 5
Efectos del Molibdeno en Calidad y Sustentabilidad de Cultivos.

Rango de Concentración (mg/L)	Efectos
Rango de calidad de aguas objetivo < 0,01	Concentración umbral a ser usada sobre grandes tiempos la cual no causará la acumulación de molibdeno en las plantas a niveles tóxicos para animales.
0,01 – 0,05	Concentración máxima aceptable para suelos ácidos de textura fina.
> 0,05	Aceptable para riego sólo en cortos tiempos en base a un sitio específico.

Fuente: SOUTH AFRICAN WATER QUALITY GUIDELINES

2.5. Razones

Los valores anteriormente establecidos han sido elegidos por las siguientes razones.

2.5.1. Terrenos Pobrementemente Drenados con Cultivos de Forraje

Esta es virtualmente la situación exacta para la cual el criterio ha sido propuesto por la National Academy of Sciences. Los terrenos pobrementemente drenados permitirán aplicar molibdeno que estará disponible en cualquier tiempo. Mientras más molibdeno es aplicado, el molibdeno en el manto del suelo tenderá a incrementar a menos que lo consuman las plantas. Si las plantas son cultivos de forraje, ellas concentrarán el molibdeno aplicado a niveles en los cuales son tóxicos para animales rumiantes. Esta clasificación también cubrirá áreas donde Cu:Mo sea menor que 2:1.

Ya que no hay datos disponibles para refutar el criterio de 0,01 mg/L (Uso continuo), o 0,05 mg/L (uso de corto plazo), estos criterios deberían ser adoptados para terrenos pobrementemente drenados usados para cultivar cosechas de forraje. Estos valores serán adoptados como valores promedio y máximo, respectivamente.

2.5.2. Terrenos Bien Drenados o Terrenos Pobrementemente Drenados con Altas Tasas de Cobre Molibdeno en Aguas de Riego con Cultivos de Forraje

La discusión ha sido ya planteada respecto a que en suelo bien drenados con concentraciones de molibdeno idénticas a suelos pobrementemente drenados, las plantas contendrán niveles seguros de molibdeno. Kubota et al (1963) reportaron que las concentraciones de molibdeno en el trébol incremento desde niveles máximos de 12 ppm a 20 ppm (1,7 veces) bajo condiciones de invernadero que van desde suelos bien drenados hasta suelos pobrementemente drenados (incremento promedio fue 6 ppm a 20 ppm o 3,3 veces). El trébol Alsike cultivado en un terreno de pastizales ha incrementado en concentraciones de molibdeno desde 9 a 135 ppm (15 veces).

Parece probable que los valores de molibdeno promedio pueden ser doblados sobre aquellos propuestos para una situación con suelos pobrementemente drenados. La falta de datos, y el deseo de tomar un valor conservador para el criterio establecido, sugeriría que la máxima

concentración de molibdeno permitido en aguas de riego no debería ser incrementado sobre el aplicable a terrenos pobremente drenados.

La importancia de una adecuada tasa Cu:Mo ha sido documentada. La mínima tasa Cu:Mo de 2:1 determinada en plantas que se encuentran bajo las condiciones de British Columbia es sugerida como un valor de corte para aguas de riego.

2.5.3. Riego de Cultivos No Forrajeros

Concentraciones de molibdeno más altas en aguas de riego usados en áreas urbanas o para cultivos no forrajeros probablemente son aceptables, ya que los animales rumiantes no consumirán los cultivos. Para desarrollar el criterio, se debería examinar los niveles existentes de molibdeno en verduras desde áreas no contaminadas, la cantidad consumida sobre una base diaria máxima, y el molibdeno máximo que puede estar pasando desde el agua de riego al cultivo. Tales datos no están disponibles hoy en día. Por lo tanto se ha tomado una aproximación conservadora para este problema.

Ya que los cultivos no forrajeros son consumidos por seres humanos, algunos criterios más altos, aunque escogidos arbitrariamente son propuestos. El valor promedio es tres veces mayor que el criterio elegido para proteger a animales rumiantes de cosechas cultivadas sobre suelos pobremente drenados. Estos valores han sido determinados basados en la siguiente razón.

Una concentración sobre 10 ppm en las plantas es un valor aproximado sobre la cual la molibdenosis puede ocurrir en animales rumiantes. Efectos potenciales de excesos de molibdeno sobre humanos está documentada en trabajos realizados en British Columbia. Por lo tanto, es concebible pero poco probable que los humanos puedan tener riesgo de molibdeno excesivo en sus dietas.

La concentración de Mo en plantas que sería preocupante para seres humanos no son conocidas. Sin embargo, una estimación conservativa sería cerca de 5 ppm. En Unión Soviética, las mayores concentraciones de molibdeno fueron encontradas en porotos (82 ppm), menta (50 ppm), berenjena (13 ppm) y papa (11 ppm). El incremento más significativo entre regiones con concentraciones de molibdeno normal y aquellas ricas en molibdeno ocurrieron para repollo (130 veces más alta, a 5,2 ppm), menta (52 veces más alto, a 57 ppm) y estragón (36 veces mayor, a 8,3 ppm). No se encontraron en la región problemas con molibdeno normal en los porotos tenían 5,1 ppm de molibdeno, y varias otras verduras que tenían entre 1 y 5 ppm. Por lo tanto, basados en este hecho, en altas concentraciones en áreas con problemas, y en aquellas verduras las cuales tenían los mayores incrementos en concentraciones entre regiones, un valor de 5 ppm en verduras es seguro para consumo humano.

Los criterios fueron determinados usando el siguiente procedimiento. La capacidad por hectárea de 10 verduras cultivadas en British Columbia fue calculada en 1981 de las estadísticas disponibles. Esta figura fue luego ajustada por la tasa de producción 1980 – 1984 por la producción de 1981, ya que los cultivos en 1981 fueron pobres debido a las condiciones climáticas y algunos campos no fueron plantados. Asumiendo que el valor de molibdeno seguro en verduras viene solamente desde aguas de riego, el rendimiento (Kg/há) fue multiplicado por el nivel de molibdeno seguro en verduras (5 ppm ó 0,005 mg/g) y luego dividido por el caudal de riego requerido para cultivo sobre diferentes suelos. El resultado en concentraciones de molibdeno en agua de riego en rangos desde 0,006 mg/L para arvejas a 0,064 mg/L para cebollas, a un promedio para 10 cultivos de 0,035 mg/L. Por lo tanto, el criterio para un valor de molibdeno promedio fue establecido a 0,03 mg/L.

En la aplicación de estos criterios, puede ser deseable medir concentraciones de molibdeno en arvejas o brócoli donde tales cultivos son regados con aguas a o cerca de estos criterios, ya que estos dos cultivos podrían ser más susceptibles a las concentraciones de molibdeno.

3. REFERENCIAS

- British Columbia Ministry of Environment, Lands and Parks (BC MELP). Water Quality Criteria for Molybdenum. 1986.
- Guidelines for the Interpretation of the Biological Effects of Selected Constituents in Biota, Water, and Sediment. 1998.
- South African Water Quality Guidelines. 1996.