

VALORACION DE METODOS DE EXTRACCION DE MERCURIO EN SUELOS CONTAMINADOS

J. J. Lucena, L. E. Hernández, S. Olmos y R. Carpena Ruiz

*Departamento Química Agrícola, Geología y Geoquímica,
Universidad Autónoma, 28049 Madrid.*

RESUMEN

La acumulación de residuos tóxicos puede producir la contaminación de suelos y plantas por metales pesados. En este trabajo se evalúa la contaminación por Hg de suelos próximos a fuentes contaminantes, y la disponibilidad de Hg en estos suelos comparada con la absorción de mercurio por las plantas desarrolladas sobre ellos. Como métodos extractantes se utilizan el del EDTA-AcNH₄ (Lakanen y Erviö) y el ABA-DTPA (Soltanpour). Las plantas de referencia muestreadas fueron gramíneas y leguminosas.

Se observa como la concentración del elemento total en suelo no es un índice adecuado de lo que toma la planta, ya que factores como el pH, presencia de carbonato o materia orgánica modifican la disponibilidad de mercurio. Pero sí existe una relación adecuada entre el elemento disponible por el método de Lakanen y Erviö, y sobre todo por el de Soltanpour con el elemento absorbido por las plantas.

Palabras clave: Mercurio. Contaminación. Disponibilidad. Gramíneas. Leguminosas. Absorción.

SUMMARY

MERCURY AVAILABILITY IN CONTAMINATED SOILS

Storage of toxic residues can cause pollution in soils and plants due to heavy metals. In this paper, Hg contamination of soils near pollution sources is evaluated. Hg availability is related to plant uptake. EDTA-AcNH₄ (Lakanen y Erviö) and ABA-DTPA (Soltanpour) methods are used as extractants. Plants sampled in the field were classified into gramineous and legumes.

Total element in soil is not a good index of Hg uptake by the plant, since soil characteristics as pH, organic matter and lime contents can modify Hg availability. But an appropriate relation has been found between Hg extracted by the Lakanen and Erviö method, and even better with the Soltanpour method and Hg uptake by plants.

Key words: Mercury. Contamination. Availability. Gramineous. Legume. Uptake.

INTRODUCCION

El mercurio es un metal considerado tóxico por la gravedad del impacto ambiental que produce en pequeñas dosis, sobre todo los vapores de

sus compuestos de alquilo (metilo y etilo). El mercurio procedente de los materiales originales alcanza en suelos concentraciones del orden de 0.01 a 0.3 mg kg⁻¹ (Lindsay, 1979). En el suelo se encuentra principalmente precipitado en forma de óxidos, fosfatos o carbonatos, y en casos de ambiente reductor, de sulfuro (Lagerwerff, 1983). Como estos minerales son muy solubles se puede considerar al Hg como un metal poco móvil en suelos. Esta movilidad se ve disminuida a pH elevados (Lindsay, 1979). También puede adsorberse sobre materiales coloidales del suelo como arcillas, óxidos y materia orgánica. Los complejos solubles de Hg son poco importantes si exceptuamos los orgánicos. De estos, las sustancias húmicas conteniendo azufre (cistina o tiourea) son los que presentan mayor capacidad de mantener Hg en disolución. La adsorción molecular puede también suceder en compuestos de Hg como se ha demostrado para el acetato de fenil mercurio (Friberg, 1972). La adsorción es preferente en arcillas y está muy influida por la presencia de iones divalentes.

Plantas normales contienen valores medios de mercurio entre 0.01 y 0.2 mg kg⁻¹ de material seco. Plantas que crecen en las cercanías de depósitos de mercurio pueden contener de 0.5 a 3.5 mg kg⁻¹ (Goldwater,

1976). En general, se aprecia que es más fácil la entrada de mercurio en plantas en forma orgánica (plaguicidas) que cuando a un suelo se le adiciona mercurio en forma inorgánica (Tiller, 1989).

En general, se acepta que la concentración total de un elemento en suelo no indica la proporción del elemento que estaría disponible para la planta, ya que distintos factores del suelo y de la planta pueden también afectar al paso del elemento de la fase sólida del suelo hasta el interior del vegetal. Es por eso que se hace necesario el desarrollo de métodos que evalúen no tanto el contenido total del elemento sino el "disponible". Gárate y Lucena (1983) estudiaron con éxito la utilización del extractante de Lakanen y Erviö (1971) para evaluar la disponibilidad de Pb en suelos contaminados. El método de Soltanpour y Schwab (1977) pretende proporcionar un extractante universal para todo tipo de elementos en suelos, habiéndose obtenido buenas relaciones con otros métodos clásicos en suelos españoles (Datos de nuestro laboratorio, sin publicar). En el presente trabajo se pretende evaluar los procedimientos de Lakanen y Erviö (1971) y el de Soltanpour y Schwab (1977) como metodologías indicadoras de la disponibilidad de Hg en suelos.

MATERIALES Y METODOS

Se realizaron toma de muestras en dos zonas de la comarca mineral de Almadén. En cada zona se consideraron tres sitios con distinta proximidad a dos focos de contaminación

por residuos con alto contenido en mercurio (Zona I: sitios 1, 2 y 3; Zona II: sitios 4, 5 y 6). Los lugares de contaminación más probable eran el 3 y 5 que se encontraban a distan-

cias entre 20 y 100 m de los focos de contaminación, e inmediatamente por debajo de ellos y por encima de la orilla de sendos ríos. Los sitios 1 y 2 se encontraban a 4 Km y 250 m respectivamente río arriba del sitio 3. Entre los sitios 1 y 2, aproximadamente a 1 Km del sitio 2 se encontraba una mina de cinabrio a cielo abierto. En cuanto a la zona II, el sitio 4 se encuentra a unos 300 m río arriba respecto el sitio 5, y en las cercanías de una mina interior de mercurio. En cambio la muestra 6 se tomó río abajo a 1.5 Km del 5.

En cada sitio se submuestreó entre 7 y 15 porciones de suelo superficial (0-15 cm como máximo) tomadas aleatoriamente en una superficie superior a 50 m² e inferior a 250 m². De igual manera se muestrearon las especies vegetales de pastos más representativas, separando las muestras tomadas en gramíneas y leguminosas.

La toma de muestra se realizó en la primavera (mayo).

Suelos

En los suelos muestreados se ha realizado una primera caracterización consistente en la determinación del pH, materia orgánica total oxidable (M. O.), carbonatos totales según los métodos oficiales de análisis del M. A. P. A. (1983) y textura por el método del densímetro. Estos son los parámetros más interesantes de cara a la dinámica del Hg en el suelo. Los análisis de caracterización básica se presentan en la Tabla 1. Estos suelos se han desarrollado sobre la llamada cuarcita de criadero en la que se encuentra cinabrio y mercurio metálico.

Igualmente, en los suelos muestreados se ha realizado análisis de mercurio total y extraíble. El mercurio total se determinó tras digestión de 0.4 g de muestra seca al aire y tamizada ($\phi < 2$ mm), con mezcla de ácidos (HCl : HNO₃ : HF, 1:3:5) y posterior ataque del residuo con 5

TABLA 1

Características físico-químicas de los suelos estudiados.

Suelo	pH		CaCO ₃ eq	Mat. Org.	Arena %	Limo	Arcilla	Textura
	H ₂ O	KCl						
ZONA I								
1	5.52	5.24	0	5.71	9	65	26	f-lim.
2	5.50	5.13	0	3.03	32	53	15	f-lim.
3	6.81	6.14	0	3.78	32	45	23	franco
ZONA II								
4	7.11	6.50	0	7.77	30	37	33	f-arc.
5	7.68	6.99	3.1	5.68	44	31	25	franco
6	6.30	5.85	0	3.29	40	31	29	f-arc.

mL de H_2O_2 . El tratamiento con ácidos se realizó durante 24 h a 100 °C, y con H_2O_2 durante 5 h también a 100 °C, utilizándose para las digestiones reactores de teflón provistos de cierre hermético, y por tanto a presión. Las muestras se filtraron y enrasaron a 100 mL con agua destilada. Todo el material utilizado fue de plástico resistente al fluorhídrico. El método seguido fue una modificación del indicado por Delft y Vos (1988).

Las determinaciones de Hg extraíble se han realizado utilizando el método de Lakanen y Erviö (1971) y el de Soltanpour (1977). El primer método es el aceptado por la F.A.O. como indicador de la disponibilidad de algunos metales contaminantes para las plantas (F.A.O., 1972): 10 g de muestra de suelo tamizado a 2 mm se extraen durante 30 min. con 100 mL de una disolución extractante que contiene 0.02 mol L^{-1} EDTA (ácido etilen-diamino tetracético; Titriplex III, Merck) en medio acético/acetato amónico 0.5 mol L^{-1} a pH 4.65. Al cabo de ese tiempo las muestras se filtran.

El método de Soltanpour viene siendo utilizado como extractante general para nutrientes con validez para suelos neutros y calizos. Para la extracción de metales cuenta con la adición de DTPA 0.005 mol L^{-1} del mismo modo que el propuesto por

Lindsay y Norvell (1978). Sin embargo, el de Soltanpour está taponado en medio NH_4HCO_3 1 mol L^{-1} a pH 7.6. La extracción se realiza con 10 g de suelo y 20 ml de extractante.

Todas las digestiones y extracciones se han realizado por triplicado.

Plantas

La parte aérea de las muestras vegetales se secaron en estufa a 60 °C durante 24 h. Posteriormente se molieron hasta polvo impalpable. 1 g de este material se trató en los reactores de teflón durante 4 h con 20 mL de HNO_3 30 %. Posteriormente se filtró y enrasó a 50 mL con agua destilada.

Al igual que con los suelos las digestiones se han realizado por triplicado.

Determinaciones analíticas

El Hg se determinó en todos los extractos de suelos, así como los de plantas en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer 4000, provisto de un generador de hidruros MSH-20. Los patrones utilizados se prepararon en la misma matriz que las muestras para minimizar errores. Igualmente se prepararon blancos y patrones de la misma manera que las muestras pero sin el material vegetal o suelo.

RESULTADOS Y DISCUSION

Hg total y extraíble en suelos

Los análisis de mercurio total efectuados en las muestras de suelo representativas de las distintas zonas se

presentan en la Tabla 2. Se observa el alto acúmulo de mercurio en los suelos 3 y 5. Estos son los suelos más próximos a las fuentes de contaminación. Los valores obtenidos son

TABLA 2

Contenidos de mercurio total y extraíble (mg kg^{-1}) por los métodos de Lakanen y Erviö y Soltanpour, en los suelos representativos de las zonas de estudio.

	SUELO					
	1	2	3	4	5	6
TOTAL.....	<1	25	781	288	1462	188
EXTRAIBLE						
Lak. - Erv.	<0.01	<0.01	270	0.024	0.173	0.021
Soltanpour.	0.039	0.108	204	0.050	0.232	0.064

muy superiores a los de sus respectivos suelos controles (2 y 4) por lo que se puede afirmar que ha existido un aporte exterior de mercurio a estos suelos.

En la misma Tabla 2 se recogen los valores de mercurio extraídos por el método de Lakanen y Erviö y Soltanpour. Se aprecia una gran diferencia entre los distintos suelos. Mientras que para la mayoría de los suelos los valores son del orden de centésimas de mg kg^{-1} , en el suelo 3 se encuentran concentraciones de centenas de mg kg^{-1} (10^4 veces superiores). Mientras que el suelo 5 es básico y con contenidos apreciables de carbonatos, el 3 es neutro y sin carbonatos. En un suelo básico el Hg se retiene en mayor medida, por lo que es lógico que el mercurio presente en el suelo 3, aunque en menor concentración total que en el suelo 5, manifieste una mayor disponibilidad. Esto nos proporciona un método, aunque limitado pero eficaz, de inmovilización de Hg en suelos contaminados: el encalado con exceso de carbonatos.

Ambos métodos, el de Lakanen y Erviö y el de Soltanpour presentan resultados similares, coincidiendo en

ordenes de magnitud, y se correlacionan adecuadamente ($p < 0.01$, $[\text{Hg}]_{\text{le}} = -0.085 + 1.326 [\text{Hg}]_{\text{soft}}$).

Hay que hacer notar la falta de concordancia de los resultados de Hg extraíble y el de Hg total. Como ya se ha reconocido en general para los bioelementos, el valor de elemento total normalmente no indica la cantidad del mismo que va a tomar la planta, sino que es el extraíble o "disponible" el que puede representar un mejor índice de cara a la absorción por las plantas.

Hg en planta

En la Tabla 3 se recogen los resultados de los análisis vegetales efectuados sobre las muestras recogidas en las zonas de estudio. Estos resultados indican una mayor acumulación de Hg en las plantas que crecieron en el suelo 3, aunque también destacan por sus altos niveles las plantas desarrolladas en el suelo 5.

Un tema de interés es la procedencia del mercurio presente en el material vegetal, esto es, si su incorporación es vía foliar como la descrita por Mosbaek *et al.* (1988) o por ab-

TABLA 3

Concentración de mercurio (mg kg⁻¹ de material vegetal seco) en gramíneas y leguminosas de las zonas de estudio.

	SUELO					
	1	2	3	4	5	6
Gramínea.	2.47	6.65	101.5	2.60	8.00	1.22
Leguminosa	1.80	3.00	56.0	2.27	9.24	1.67

sorción radicular. Para descartar que el análisis efectuado correspondiera a mercurio depositado sobre la hoja se realizó una comparación de análisis en hojas de gramíneas del suelo 3 tras un proceso de lavado y sin él. Los resultados no indicaron diferencias significativas atribuibles al lavado, lo que indica que el mercurio está incorporado en el tejido vegetal.

Por lo general existe una buena correspondencia entre los valores de mercurio obtenidos en gramíneas y leguminosas ($p < 0.01$, $[Hg]_{leg} = 1.51 + 0.492 [Hg]_{gram}$). Como se puede apreciar por la baja pendiente de la curva y de los datos de la Tabla 3 existe una mayor acumulación en las gramíneas que en las leguminosas, sobre todo a tasas altas de contaminación.

Respecto a la evaluación de los métodos de extracción de Hg en el suelo hay que reseñar que al ser los valores de una de las muestras (la 3) varios órdenes de magnitud superiores al del resto de las zonas existe un vicio estadístico que hace que todos los coeficientes de correlación sean muy cercanos a la unidad. Sin embargo, la eliminación de esa muestra nos reduciría la interpretación estadística a sólo tres grados de libertad y por

tanto poco adecuada. En las figuras 1 y 2 se presentan los resultados de Hg en material foliar de gramíneas y leguminosas respectivamente en función de la concentración de elemento extraíble por ambos métodos. Las figuras tienen ejes logarítmicos para así poder visualizar todos los datos a la vez. Se reconoce curvas semejantes a las de Prevot para elementos nutritivos, salvo que en el eje de ordenadas no se presenta un índice de crecimiento vegetal, sino de concentración de elemento contaminante. Lo que sí se indica claramente es que si bien cuando los suelos sólo están ligeramente contaminados, un incremento de contaminación implica una respuesta de la planta hacia la absorción del elemento. Sin embargo, cuando el nivel de contaminación es elevado la planta tiende a impedir el paso del elemento contaminante, esto es, a reducir la pendiente de la curva. Eso explica que correlaciones realizadas con sólo los primeros 5 datos proporcionen valores de ordenada en el origen y pendientes bien diferentes a si se toman las 6 parejas de datos. De todas maneras se aprecia una menor dispersión de datos cuando se emplea el método de Soltanpour.

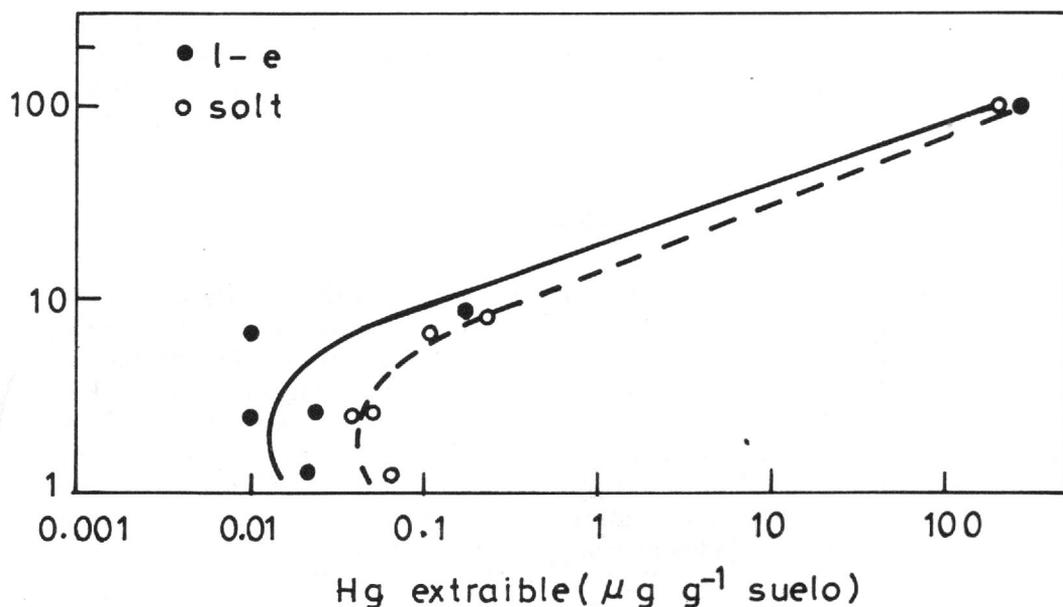
Hg en gramíneas ($\mu\text{g g}^{-1}$ m.s.)

FIG. 1.—Relación entre concentración de mercurio en plantas gramíneas y el Hg extraído por los métodos de Lakanen y Erviö (1971) y Soltanpour y Schawb (1977). Representación logarítmica con ajuste gráfico de la curva.

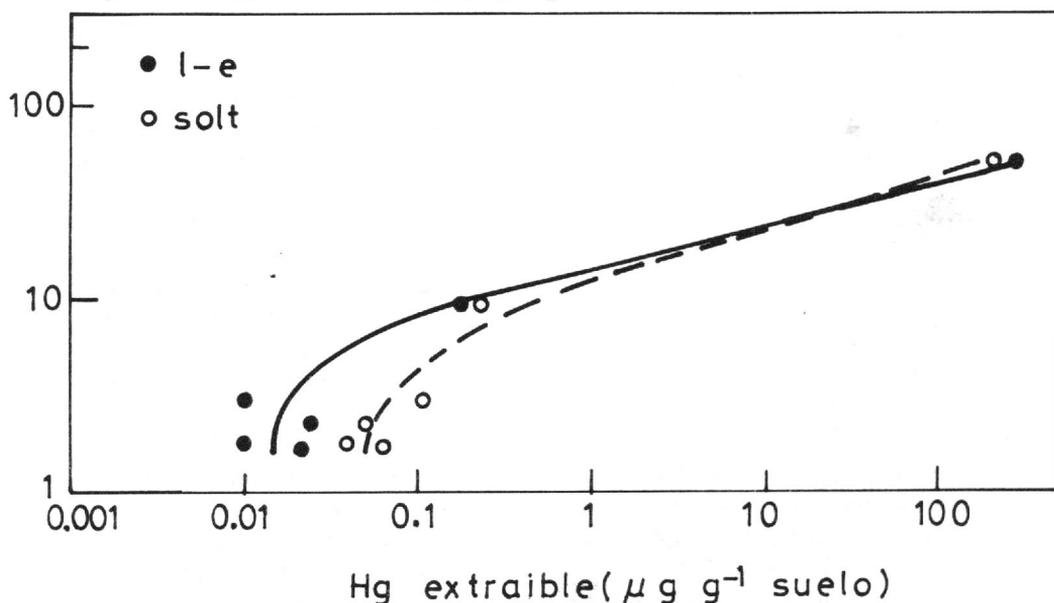
Hg en leguminosas ($\mu\text{g g}^{-1}$ m.s.)

FIG. 2. Relación entre concentración de mercurio en plantas leguminosas y el Hg extraído por los métodos de Lakanen y Erviö (1971) y Soltanpour y Schawb (1977). Representación logarítmica con ajuste gráfico de la curva.

En cuanto a la relación existente entre el mercurio en tejido vegetal y mercurio total existente en suelo, ésta no es significativa ni al 10 %, ni para gramíneas ni para leguminosas,

mostrando claramente la ineficacia de la determinación de mercurio total como índice del potencial contaminante en este elemento (Tablas 2 y 3).

CONCLUSION

La absorción de Hg por plantas en zonas contaminadas no depende de la concentración total de elemento sino de la cantidad de Hg disponible. A pesar de la dificultad de tratamiento estadístico de pocos datos en un amplio rango, se observa como los dos métodos de extracción empleados proporcionan resultados adecua-

dos para describir el Hg disponible o potencialmente absorbible para las plantas, aunque el de Soltanpour ofrece una menor variabilidad. Por otro lado, de los pastos naturales estudiados, las gramíneas absorben Hg en mayor concentración, cuando este es abundante en el medio, frente a las leguminosas.

BIBLIOGRAFIA

- DELFT, W. Van and VOS, G., 1988. Comparison of digestion procedures for the determination of mercury in soils by cold-vapour atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 209: 147-156.
- F. A. O., 1972. Los oligoelementos en los suelos y en la Agricultura. Boletín de la F.A.O. núm. 17. Roma.
- FRIBERG, L., 1972. Mercury in the environment. CRC Press. Cleveland. 1-186.
- GARATE, A. y LUCENA, J. J., 1983. Estudio del plomo en el sistema suelo-planta. Relación con factores edáficos pH, textura y materia orgánica. *An. Edafol. Agrobiol.*, 42: 1111-1119.
- GOLDWATER, L. J., 1976. El mercurio en el medio ambiente. En: *Química y Ecosfera*. 383-390. Hermann Blume Ediciones, Madrid.
- LAGERWERFF, J. V., 1983. Plomo, mercurio y cadmio como contaminantes ambientales. En: *Micronutrientes en Agricultura*. 655-693. Mortvedt, Giordano y Lindsay, (Eds.). AGT Editor, S. A. México.
- LAKANEN, E. and ERVIÖ, R., 1971. A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. *Acta Agric. Scand.*, 17: 131-139.
- LINDSAY, W. L., 1979. *Chemical Equilibria in soils*. J. Willey and sons. N. Y.
- LINDSAY, W. L. and NORVELL, W. A., 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42: 421-428.
- MINISTERIO DE AGRICULTURA, PESCA Y ALIMENTACION, 1983. *Métodos oficiales de Análisis*. III. Ed. M. A. P. A.
- MOSBAEK, H., TJELL, J. C. and SEVEL, T., 1988. Plant uptake of airborne mercury in background areas. *Chemosphere*, 17: 1227-1236.

- SOLTANPOUR, P. N. and SCHWAB, A. P., 1977. A new soil test for simultaneous extraction of macro and micro nutrients in alkaline soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 8: 195-207.
- TILLER, K. G., 1989. Heavy metals in soils and their environmental significance. *Adv. in Soil Sci.*, 9: 113-142.

Recibido: 2-3-92.

Aceptado: 5-10-92.