

ESTUDIO COMPARATIVO DE MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS TRAZA EN SUELOS

R. JIMÉNEZ, E. FERNÁNDEZ, J. FERNÁNDEZ Y J. AGUILAR.

Departamento de Edafología y Química Agrícola. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.

Resumen: Se han determinado los contenidos totales de arsénico, bismuto, cobalto, cromo, cobre, níquel, plomo, selenio, estaño y zinc de dos suelos de la provincia de Málaga, hoja cartográfica de Campillos (nº 1022). Se han utilizado dos métodos de análisis: el propuesto por The European Community Bureau of Reference (BCR) y el método de análisis total de muestras sólidas mediante activación de neutrones y ataque ácido.

Los coeficientes de correlación son altos y significativos entre las dos metodologías para el arsénico, cobalto, cobre, cromo y zinc. Para el resto de metales determinados los dos métodos no resultaron compatibles entre si para las concentraciones estudiadas.

Las características del suelo mejor correlacionadas con los contenidos totales de metales en suelo fueron, en la mayor parte de los casos, el pH, la conductividad eléctrica, bases y capacidad de cambio, arena fina, arena muy fina y arcilla.

INTRODUCCIÓN

Los problemas derivados de la contaminación del suelo por metales pesados han adquirido una mayor relevancia en nuestro país desde el desastre de Doñana en Abril de 1998. Este suceso dio origen a una numerosos trabajos: Grimalt et al., (1999); Simón et al., (1999) etc.

En algunos de estos trabajos (Simón et al. 1998), se puso de manifiesto que los niveles de algunos elementos eran igual o más altos en suelos no contaminados que en aquellos afectados por el lodo tóxico. En parte esto era debido a que estos elementos no alcanzaban la suficiente concentración en los lodos como para ser considerados contaminantes, pero ponían de manifiesto una cierta concentración preliminar de los mismos en el suelo. En artículos anteriores, como los trabajos de Ramos en 1994, también se hacía referencia a altos contenidos totales de elementos en suelos de la misma comarca.

Ure en 1990 hablaba de la necesidad de establecer el contenido total de elementos metálicos en el subsuelo, como medio para conocer la composición derivada de la roca madre, y en superficie, como indicativo de la contaminación agrícola y atmosférica.

Pero no es suficiente con conocer el contenido total de elementos traza en el suelo sino que, además, es fundamental conocer el estado químico en el que se encuentran. Este es el que determinará, en gran parte, su biodisponibilidad.

Los métodos de extracción selectiva de metales traza han sido objeto de múltiples estudios: Tessier et al. (1979); Gibson y Farmer (1986); Miller et al., (1986); Singh et al., (1988); Oughton et al., (1992) entre otros. Algunos autores han realizado investigaciones con el fin de comparar distintos métodos de extracción de metales o modificando parcialmente métodos ya existentes: Kheboian y Bauer, (1987); Rauret et al., (1989); Lopez-Sanchez et al., (1993); Fiedler et al., (1994).

Últimamente, con el fin de establecer un método sencillo y estandarizado, se ha generalizado el uso del método propuesto por "the European Community Bureau of Reference (BCR)".

Nuestro trabajo pretende establecer las correlaciones entre los niveles totales de metales obtenidos con el método de extracción secuencial y el método de análisis total de muestras sólidas mediante activación de neutrones y ataque ácido ($\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HCL}$) para suelos con bajos contenidos de elementos metálicos.

MATERIAL Y MÉTODOS

Hemos trabajado con cinco muestras de suelos pertenecientes a dos perfiles situados en la hoja cartográfica de Campillos (nº 1022). Los suelos se clasifican según FAO (1988) como Calcisol háplico y Calcisol lúvico. Sus

características macromorfológicas y analíticas se encuentran en el mapa de suelos de Campillos (1999), realizado en el marco del proyecto L.U.C.D.E.M.E.. Un resumen de estas características lo presentamos en la [tabla 1](#).

Las muestras de suelo fueron sometidas a dos tratamientos diferentes:

Análisis total de muestras sólidas: mediante análisis por activación de neutrones (para arsénico, cobalto, cromo, selenio y estaño) y digestión mediante mezcla de $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HCl}$ para el resto de elementos

Extracción secuencial ([Fig.1](#)): con ácido acético diluido ($0,1 \text{ mol l}^{-1}$), un agente reductor (hidroxiamonio cloruro $0,5 \text{ mol l}^{-1}$) y un agente oxidante (peróxido de hidrógeno $8,8 \text{ mol l}^{-1}$).

En cada una de las muestras de suelo se analizaron 10 elementos: arsénico, bismuto, cadmio, cobalto, cobre, cromo, estaño, níquel, plomo y zinc mediante ICP-MS en un aparato Elan 5000 A de Perkin Elmer.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El orden de magnitud de valores medios para los dos métodos de análisis utilizado oscila entre un 10 y un 30%, [tabla 2](#) y [Fig.2](#), siendo los valores medios más próximos entre si los correspondientes al cobalto, cromo y níquel.

Las mayores desviaciones son para el cromo, el níquel y el estaño.

Los valores medios para el cromo, el níquel y el estaño superan el nivel de referencia establecido en la mayoría de las legislaciones europeas. El cromo Incluso, para países como Italia, alcanzaría el nivel de intervención establecido en 100 mg Kg^{-1} (GRER, 1996).

Para el níquel, el nivel de referencia establecido en suelos neutros y alcalinos, oscila entre los 9 mg Kg^{-1} de Bélgica (BWRHABTGG, 1995) y los 50 mg Kg^{-1} de Alemania (Barth y Hermite, 1987). Los valores máximos para este elemento determinados por las dos formas analíticas ([tabla 2](#)) superan los niveles propuestos por la legislación alemana.

El estaño supera los niveles de referencia, tanto en valores máximos como mínimos, pero no alcanza los niveles de intervención que, para suelos neutros y alcalinos, se sitúan en 300 mg Kg^{-1} (Consejería de Medio Ambiente de la junta de Andalucía, 1999).

Los coeficientes de correlación más altos entre los dos métodos de análisis utilizados, superiores a 0,9, se obtuvieron para el arsénico, cobalto, cromo, cobre y zinc ([tabla 4](#)). Excepto el cobre, cuya significación bilateral fue de 0,035, para todos los metales estudiados la correlación fue significativa bilateralmente al nivel ligeramente superior o igual a 0,01.

Estos valores indican la alta viabilidad de los dos métodos para la determinación de estos metales.

Para el bismuto, cadmio, níquel, plomo, selenio y estaño no se encontraron correlaciones altas ni significativas entre los dos métodos. Para el bismuto, cadmio y selenio las correlaciones no pudieron establecerse al no superar en los suelos estudiados un nivel mínimo que permitiese la discriminación adecuada entre las diferentes muestras ([tabla 2](#)). Para el resto de los elementos los dos métodos de análisis no resultaron compatibles para las concentraciones estudiadas.

Entre los distintos metales y los dos métodos de análisis las correlaciones fueron altas y positivas entre el arsénico y el cobalto, y entre el cobalto el cromo y el zinc ([tabla 4](#)). Para arsénico, cobalto, cromo, níquel, cobre y zinc las correlaciones fueron muy altas y significativas para el método de análisis total, y algo inferiores cuando fueron analizados utilizando la extracción secuencial. La relación entre estos metales también fue documentada en suelos de Francia por Baize en 1997.

Los coeficientes de correlación entre los dos métodos de análisis y las características de los suelos estudiados fueron alto para el pH, conductividad eléctrica, bases y capacidad de cambio en los cinco metales en los que los dos métodos resultaron más compatibles ([tabla 3](#)). Las correlaciones más significativas se obtuvieron con el análisis total de la muestra en la mayor parte de estos metales.

Arsénico, cobalto y cobre presentan correlaciones altas con las fracciones arena, fina y/o muy fina, mientras que cromo y zinc están mejor correlacionados con la fracción arcilla.

la mayor disponibilidad del arsénico en suelos arenosos, cinco veces mas disponible según la bibliografía que en suelos arcillosos, se manifiesta en la alta correlación positiva que presenta este elemento con la fracción arena muy fina. Sin embargo con las fracciones gruesas, grava, arena gruesa y arena muy gruesa, las correlaciones son negativas, así como con el porcentaje en carbonato cálcico (datos no presentados).

El cobalto, según Baize 1997, esta correlacionado positivamente con la arcilla, la capacidad de intercambio catiónico y los contenidos en níquel, cobre y

romo. En nuestro trabajo, y con los dos métodos de análisis utilizados, obtenemos una correlación muy alta y muy significativa con la capacidad de intercambio catiónico, [tabla 3](#), pero no con la fracción arcilla.

El cobre se encuentra en los suelos de forma prioritaria unido al complejo de cambio, incluso más que formando minerales (Reimann y Caritat, 1998). En nuestros resultados las correlaciones entre los niveles totales y la capacidad de intercambio catiónico son muy altas para los dos métodos de análisis utilizados, mayor y más significativa, para la extracción total que para la secuencial, lo que también se repite para otros elementos, probablemente debido al error acumulado del segundo método. Este elemento también se correlaciona de forma significativa con las fracciones arena fina y, sobretodo, arena muy fina, en donde queda retenido en forma no cambiante (McLaren y Crawford, 1973).

CONCLUSIONES

Las mejores correlaciones entre los dos métodos de análisis estudiados se obtuvieron para el arsénico, cobalto, cromo, cobre y zinc.

Para bismuto, cadmio y selenio no pudieron establecerse correlaciones al no superar, en los suelos estudiados, un nivel mínimo que permitiese la discriminación adecuada entre las diferentes muestras.

Las correlaciones obtenidas para níquel, plomo y estaño indican una incompatibilidad entre los dos métodos para estos elementos en las concentraciones utilizadas.

Las cantidades totales de arsénico, cobalto, cromo, níquel, cobre y zinc se encuentran correlacionadas entre sí para ambos métodos aunque, la significación bilateral es mejor para el análisis total que para el análisis secuencial.

El pH, conductividad eléctrica, bases y capacidad de cambio, arena fina, arena muy fina y arcilla fueron las características del suelo mejor correlacionadas con las cantidades totales de metales estudiados.

BIBLIOGRAFÍA

Aguilar, J.; Del Moral, F.; Sanchez, J.A.; De Haro, S.; Fernández, J.; Sanchez, S.; Marañés, A.; Lozano, J.; Fernández, E. y Rodríguez, T. (1999): Mapa de suelos de Campillos (1022). En prensa del Servicio de Publicaciones de la Universidad de Almería.

Baize, D. (1997): Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). INRA ed., París, 408 p.

Barth, H. Y L´Hermite, P. (Ed.)(1987): Scientific Basis for Soil Protection in the European Community. Comission of the European Communities. Elsevier Appied Science. Londres.

BWRHABTGG (1995): Besluit van de Vlaamse Regering Houdende Achtergrondwaarden. Bodernsaneringsnomen en Toepassingen van Gereinigde Grond. Ministry of Environment and Employment Bruselas. Bélgica.

Consejería de Medio Ambiente de la junta de Andalucía (1999). Informe sobre los criterios y estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía y la metodología y técnicas de toma de muestra y análisis para su investigación. pp. 253.

Fiedler, H.D.; López-Sánchez, J.F.; Rauret, G., Quevauviller, P.; Ure, A.M.; Muntau, H.(1994): Study of the stability of extractable trace metal contents in a river sediment using sequential extraction. *Analyst* **119**, 1109-1114.

Gibson, M.J.; Farmer, J.G.(1986): Multi-step sequential chemical extraction of heavy metals from urban soils. *Environ. Pollut. Ser. B.* **11**, 117-135.

GRER. (1996): *Giunta Regionale dell´Emilia-Romagna*. n. 1183 del 24/5/96. LR 27/94. Art.33. Roma. Italia.

Grimalt, J.O.; Ferrer, M.; Macpherson, E.(1999): The mine tailing accident in Aznalcollar. *The Science of the Total Environment* **242**, 3-12.

Kheboian, C.; Bauer, C.F.(1987): Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. *Anal. Chem.* **59**, 1417-1423.

López-Sánchez, J.F.; Rubio, R.; Rauret, G.(1993): Comparison of two sequential extraction procedures for trace metal partitioning in sediments. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **51**, 113-121.

Mclaren, R.G.; Crawford, D.V. (1973): Studies on soil copper. II. The specific adsorption of copper by soils. *J. Soil. Sci.* **24**:443-452.

Miller, W.P.; Martens, D.C.; Zelany, L.W.(1986): Effect of the sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **50**, 598-601.

Oughton, D.H.; Salbu, B.; Riise, G.; Lien, H.N.; Ostby, G.; Noren, A.(1992): Radionuclide mobility and bioavailability in Norwegian and Soviet soils. *The Analyst* **117**, 481-486.

Ramos, L.; Hernández, M.; González, M.J. (1994): Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from or near Doñana National Park. *J. Environ. Qual.* **23**, 50-57.

Rauret, G.; Rubio, R.; López-Sánchez, J.F.(1989): Optimization of Tessier procedure for metal solid speciation in river-sediments. *Intern. Environ. Anal. Chem.* **36**, 69-83.

Reimann, C. y Caritat, p. (1998): Chemical Elements in the Environment. Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist. Ed. Springer. 398 pp.

Simón, M.; Ortíz, I.; García, I.; Fernández, E.; Fernández, J.; Dorronsoro, C.; Aguilar, J. (1998): El desastre ecológico de Doñana. *Edafología* **nº5**, 153-161.

Simón, M.; Ortíz, I.; García, I.; Fernández, E.; Fernández, J.; Dorronsoro, C.; Aguilar, J. (1999): Pollution of soils by the toxic spill of a pyrite mine (Aznalcollar, Spain). *The Science of the Total Environment* **242**, 105-115.

Tessier, A.; Campbell, P.G.C.; Bisson, M. (1979). Sequential extraction for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, **51**, 844-851.

Ure, A.M. (1990): Methods of analysis for heavy metals in soils. *Heavy Metals in Soils* (ed. Alloway, B.J.). Blackie, Glasgow, 40-80.

Figuras y Tablas.

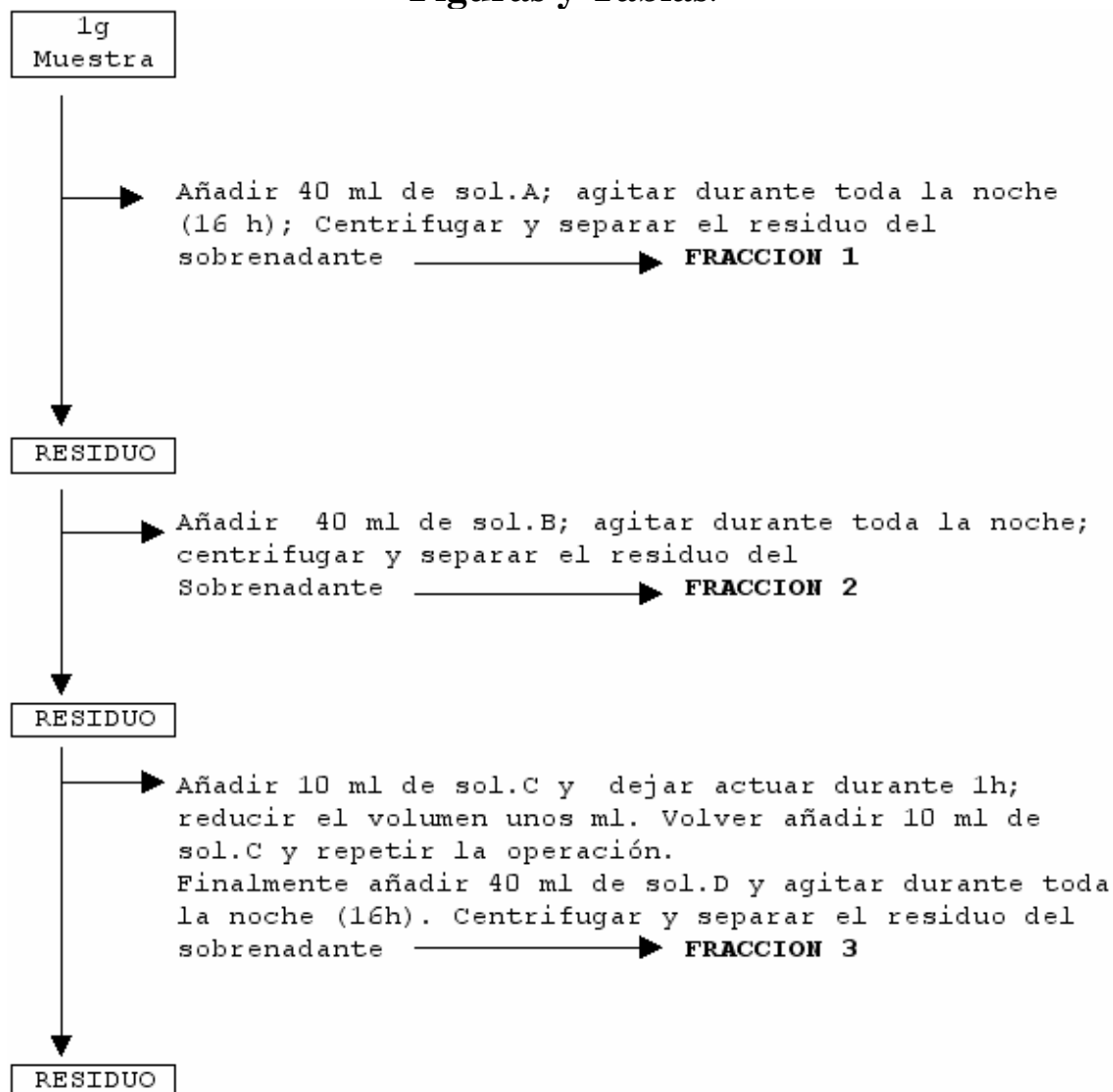


Fig. 1.- Diagrama esquemático del procedimiento para determinar metales traza en suelos.

Tabla 1.- Resumen de las características analíticas de los suelos estudiados.

Muestras	pH	CaCO ₃	CE	Arena fina	Arena muy fina	Limo	Arcilla	C.I.C	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺⁺
3A	8,0	11,4	0.5	2.7	3.7	39,4	47,4	20,5	0,77	0,91	3,5
3Bwk	8,0	21,7	0.53	1.6	1.8	32,9	57,6	23,0	0,63	0,71	4,3
6Ap	8,2	9,6	1.01	3.8	7.3	33,6	51,5	26,7	1,72	2,15	6,8
6Bw	8,1	7,6	1.67	4.5	9.1	30,2	51,7	26,7	2,15	2,71	7,9
6Bt	8,1	7,5	2067	2.2	4.5	24,8	65,9	26,7	2,72	3,46	11,4

Tabla 2.- Concentración, en ppm, en los cinco horizontes y estadísticos descriptivos para los 10 metales analizados.

Totales	As	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sn	Zn
3 A	10,2	5,00	0,50	16,00	70,00	34,00	47,00	20,00	99,00	44,00
3 Bwk	10,1	5,00	0,50	15,00	77,00	35,00	41,00	22,00	99,00	51,00
6 Ap	12,1	5,00	0,50	23,00	123,00	36,00	78,00	31,00	199,00	65,00
6 Bw	14,1	5,00	0,50	25,00	138,00	36,00	86,00	24,00	199,00	72,00
6 Bt	13,7	5,00	0,50	29,00	120,00	37,00	81,00	33,00	99,00	66,00
Media	12,04	5,00	0,50	21,6	105,6	35,60	66,60	26,00	139,00	56,60
Desv. Típ.	1,881	0,00	0,00	5,983	30,188	1,1402	20,936	5,701	54,772	11,632
Mínimo	10,1	5,00	0,50	15,00	70,00	34,00	41,00	20,00	99,00	44,00
Máximo	14,1	5,00	0,50	29,00	138,00	37,00	86,00	33,00	199,00	72,00
BCR	As	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sn	Zn
3 A	14,64	0,62	1,10	11,81	65,8	17,93	49,97	21,89	110,11	49,77
3 Bwk	11,14	0,59	0,23	10,05	68,04	16,99	74,42	9,91	100,00	51,92
6 Ap	17,89	0,59	1,14	24,20	158,69	28,09	102,77	27,91	116,44	104,96
6 Bw	20,88	0,42	0,80	25,30	184,12	28,13	41,21	16,26	100,79	136,50
6 Bt	22,93	1,09	0,47	24,88	110,27	45,34	88,02	10,55	113,52	132,69
Media	17,496	0,662	0,748	19,249	117,38	27,296	71,278	17,304	108,17	95,168
Desv. Típ.	4,735	0,2519	0,396	7,630	53,166	11,411	25,691	7,663	7,451	42,259
Mínimo	11,14	0,42	0,23	10,05	65,80	16,99	41,21	9,91	100,00	49,77
Máximo	22,93	1,09	1,14	25,30	184,12	45,34	102,77	27,91	116,44	136,50

Tabla 3.- Coeficientes de correlación de Pearson entre las características analíticas de los suelos estudiados y los contenidos totales en As, Co, Cu, Cr y Zn. (Valores sombreados significación bilateral inferior a 0,05).

		pH	CE	K+	Mg+	Na+	CIC	Af	Amf
BCRCo	Correlación de Pearson	,845	,810	,937	,851	,937	,921	,630	,794
TOTALESCo	Correlación de Pearson	,679	,769	,892	,781	,892	,867	,723	,863
BCRCu	Correlación de Pearson	,536	,558	,703	,560	,703	,739	,822	,907
TOTALESCu	Correlación de Pearson	,681	,661	,776	,709	,778	,933	,635	,788
BCRAs	Correlación de Pearson	,606	,800	,907	,787	,907	,763		,826
TOTALESAs	Correlación de Pearson	,610	,937	,986	,940	,986	,866		,663
		pH	CE	K+	Mg+	Na+	CIC	Arcilla	
BCRCr	Correlación de Pearson	,799	,829	,875	,887	,875	,828	,570	
TOTALESCr	Correlación de Pearson	,808	,884	,958	,932	,959	,948	,508	
BCRZn	Correlación de Pearson	,696	,902	,977	,921	,977	,916	,432	
TOTALESZn	Correlación de Pearson	,760	,887	,944	,937	,945	,969	,573	

Tabla 4.- Coeficientes de correlación de Pearson entre los contenidos en As, Co, Cu, Cr y Zn obtenidos por digestión total de las muestras y por extracción secuencial (BCR). (Valores sombreados significación bilateral inferior a 0,05).

		BCR As	BCR Co	BCR Cr	BCR Ni	BCR Cu	BCR Zn	TOTAL As	TOTAL Co	TOTAL Cr	TOTAL Ni	TOTAL Cu
BCR Co	corre. Pearson	,919										
BCR Cr	corre. Pearson	,660	,866									
BCR Ni	corre. Pearson	,088	,252	,022								
BCR Cu	corre. Pearson	,895	,790	,392	,400							
BCR Zn	corre. Pearson	,940	,966	,820	,121	,824						
TOTAL As	corre. Pearson	,943	,935	,797	,004	,803	,992					
TOTAL Co	corre. Pearson	,973	,940	,665	,267	,944	,961	,944				
TOTAL Cr	corre. Pearson	,836	,967	,939	,156	,674	,961	,936	,871			
TOTAL Ni	corre. Pearson	,926	,996	,884	,165	,767	,975	,954	,932	,975		
TOTAL Cu	corre. Pearson	,810	,854	,600	,480	,905	,890	,849	,923	,829	,829	
TOTAL Zn	corre. Pearson	,808	,938	,903	,175	,687	,959	,936	,866	,989	,945	,871

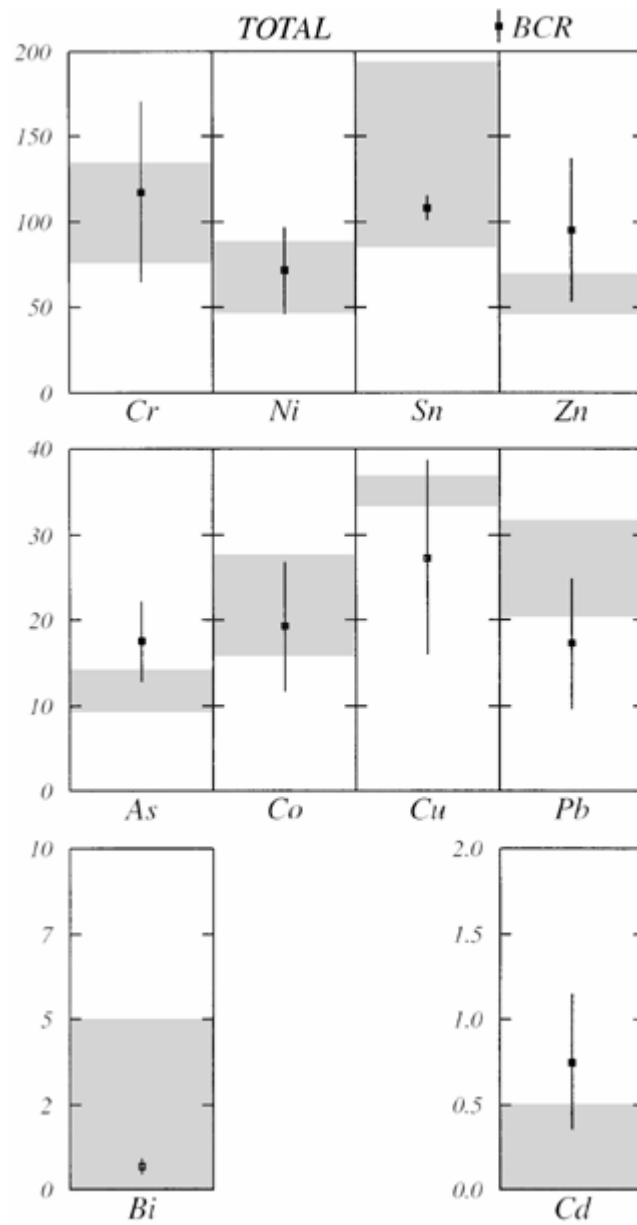


Fig. 2.- Representación gráfica de los valores medios para los diez metales con la desviación típica.