

Diferencias en la biodisponibilidad de metales pesados entre suelos naturales y suelos contaminados.

Benito Lacalle Pareja. Paloma Fernández del Pino Navarro. Paloma González García. Anselmo Romero Limón.

Universidad San Pablo.CEU. Facultad de Ciencias Experimentales y Técnicas. Boadilla del Monte. 28668. Madrid.

Resumen. Estudiada la movilidad de 5 metales, Cobre, Cromo, Níquel, Plomo y Zinc, en relación con los constituyentes edáficos de tres tipos de suelos: Cambisoles, Luvisoles y Fluvisoles, en condiciones naturales y contaminados, vemos que en Ni y Zn las mismas fracciones mayoritarias se correlacionan entre sí con valores de r entre 0.765 y 0.822 con niveles de significación de (P 5%), para suelos contaminados y no contaminados. Indicando idéntico comportamiento de estos metales.

En el resto de los metales, no aparecen correlaciones significativas en la relación entre suelos contaminados y no contaminados. A nivel de tipo de suelo, en los Luvisoles se mantiene la asociación a las mismas fracciones, independientemente de que estén contaminados o no contaminados, mientras que en los Cambisoles y Fluvisoles varían las fracciones a que se asocian los metales según dispongan de mayor o menor cantidad de metal, pero normalmente lo hacen a las que suponen menor grado de biodisponibilidad.

INTRODUCCIÓN

Para lograr un mejor conocimiento del comportamiento de los metales pesados en estos suelos, y poder estimar su movilidad frente a un cambio en las condiciones ambientales y su biodisponibilidad, se ha efectuado una extracción química secuencial. Intentando relacionar los contenidos de metales extraídos en cada fracción con los distintos constituyentes edáficos, dado que este procedimiento proporciona información sobre las distintas energías de enlace de los metales con las fases sólidas del suelo.

Elegimos para ello tres tipos de suelos dedicados al cultivo, los Luvisoles y Cambisoles dedicados al cultivo cerealista, y los Fluvisoles que dominan las zonas de vega.

MATERIALES Y MÉTODOS

La técnica utilizada es la lisimétrica. Y siguiendo a (López Vera y Mahmoud 1995), los suelos se disponen en horizontes según aparecen en el terreno, en la misma altura y con una sección de 40 cm de diámetro. Para cada suelo se establecieron dos lisímetros, uno con suelo natural y otro al que llamaremos contaminado, donde se le han añadido 5 metales pesados (Cinc, Cobre, Cromo, Níquel y Plomo), con el objeto de comparar ambas situaciones.

El vertido consistió en añadir 2 litros con 1000 ppm del metal preparado a partir de: Cinc nitrato en ácido nítrico 0.5 mol/l, Cobre II nitrato en ácido nítrico 0.5 mol/l, Cromo III nitrato en ácido nítrico 0.5 mol/l, Cobre II nitrato en ácido nítrico 0.5 mol/l, Níquel II nitrato en ácido nítrico 0.5 mol/l y Plomo II nitrato en ácido nítrico 0.5 mol/l.

La determinación de los metales pesados se efectuó con Espectrofotómetro de AA Varian 220, después de provocar su flujo con agua ultra pura, siguiendo a (López Vera y Mahmoud 1995) en su estudio sobre el flujo en lisímetros con trazadores químicos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los parámetros edáficos son los recogidos en la [Tabla 1](#), siendo la metodología analítica seguida la recomendada en (Métodos Oficiales de Análisis, Ministerio de Agricultura Tomo III).

En los suelos Fluvisol se dividió el horizonte B en dos para un mejor tratamiento de los datos y para poder establecer diferencias con la profundidad.

Los datos muestran diferencias apreciables en determinados parámetros de los tres suelos.

Así, todos ellos son de naturaleza ácida, con los valores más bajos para los suelos Fluvisoles, ligeramente por encima de pH 5.

No presentan diferencias texturales importantes. En todos ellos predomina la fracción arena, siendo los Cambisoles los más arcillosos.

Destaca el bajo contenido en carbonatos, alrededor del 1%. Los óxidos de Fe y Mn, constituyentes del suelo de gran importancia en la retención de agentes contaminantes, muestran diferencias apreciables, con los valores más altos en Cambisoles y los más bajos, menos de la mitad, en Fluvisoles.

En cuanto a los contenidos en carbonatos y óxidos de hierro no presentan un comportamiento que se pueda relacionar con la profundidad. En los óxidos de Manganeseo, sin embargo, se encuentran contenidos superiores en los horizontes más superficiales.

A diferencia de (de la Flor et.al. 1995), que divide el perfil en intervalos regulares, nosotros hemos preferido mantener la profundidad de los horizontes para su mejor conocimiento del perfil del suelo, no efectuando valores ponderados a la profundidad, sino representando los parámetros con concentraciones relativas de concentración/masa de suelo como elemento de comparación en todos los casos.

La CIC, también muestra valores muy dispares, pasando de los más altos para Cambisoles con 58.7 meq/100g de suelo, a los más bajos de los Fluvisoles que representan la cuarta parte del valor anterior.

Los contenidos en Corg y Ntotal, aproximadamente 1% para el Carbono y 0.1% para el Nitrógeno, no presentan variaciones importantes entre los tres suelos. Pero si muestra una clara diferencia en profundidad, decreciendo el contenido en materia orgánica de los horizontes superiores a los inferiores.

Los valores corresponden a las medias de tres réplicas realizadas para cada suelo y cada horizonte o fracción en que se ha dividido el perfil.

EXTRACCIÓN QUÍMICA SECUENCIAL COMPARACIÓN ENTRE SUELOS CONTAMINADOS Y NO CONTAMINADOS.

En el presente trabajo se ha empleado la metodología de la especiación propuesta por Tessier et al 1973, según la ([Tabla 2](#)), con algunas pequeñas modificaciones. Los volúmenes señalados de cada solución corresponde al trabajo con 1 gramo de suelo. En nuestro caso debido a la pequeña concentración de metales, la cantidad de suelo requerida ha sido de 10 gramos.

Los resultados del fraccionamiento secuencial químico obtenido para estos metales en los distintos suelos estudiados, quedan reflejados en las Tablas ([3](#), [4](#), [5](#), [6](#), [7](#), [8](#), [9](#), [10](#), [11](#), y [12](#)). La representación de los contenidos de metales se muestran en las Fig. ([1](#), [2](#), [3](#), [4](#) y [5](#)).

El cobre presenta un comportamiento similar en el conjunto de los suelos estudiados, siendo la fracción V o residual la predominante, de acuerdo con (Gupta y Chen 1979; Shuman 1979; de la Flor 1995)

Una significativa proporción de Cu se asocia a la FIV, relacionada con la materia orgánica.

La FI presenta valores porcentuales destacados en suelos Fluvisol, 50% en los no contaminados. Estos suelos son los más pobres en óxidos de Fe y en M. orgánica, lo que hace que las cantidades retenidas por otras fracciones disminuyan y crezca porcentualmente la FI. Comparando las fracciones entre sí para suelos contaminados y no contaminados no presentan correlaciones con suficiente grado de significación.

En la totalidad de los suelos no contaminados, la Fracción mayoritaria en la que se presenta el Cromo es la FV o residual, de acuerdo también con (Cruz Cañadas et.al. 1986; Sheppard y Thibault 1992) Se observa una diferenciación en la distribución del Cr en las restantes fracciones entre los tres suelos no contaminados. En los Cambisoles la tendencia secundaria es F IV y en los Fluvisoles y Luvisoles la F III.

Se observa una distribución de Niquel similar en el conjunto de los suelos estudiados.

Las correlaciones entre las F II del Ni en suelos contaminados y no contaminados, presenta significación a P 5% y $r=0.801$. Mientras que las F V del Ni en suelos contaminados y no contaminados lo hacen al mismo nivel de significación que las anteriores, y $r=0.765$.

Lo anteriormente expuesto señala que el Ni se asocia a las mismas fracciones, tanto en suelos contaminados como no contaminados.

El Plomo se asocia según (Tuin y Tels 1990; Schinti et.al. 1991; Sheppard y Thibault 1992), a la F V. Este proceso de retención no se presenta en nuestros suelos, donde ocupa un segundo lugar.

La fracción mayoritaria es F I. De acuerdo con (Korte et.al. 1976) que determinaron el movimiento de 11 metales en suelos distintos, encontrando la máxima movilidad del plomo en suelos con un relativo bajo pH, textura gruesa y bajo contenido en óxidos de Fe y Mn, semejantes a los descritos para nuestros suelos en la tabla (1), tanto en suelos contaminados como no conataminados.

El comportamiento del Zinc en el conjunto de los suelos estudiados sigue unas pautas generalizadas de presencia de este elemento en las fracciones más resistentes, siendo la fracción residual, F V, la que presenta los mayores porcentajes de Zinc. La fracción asociada a óxidos de Fe y Mn, FIII es la segunda en cuanto a tendencia de asociación.

Como consecuencia de lo anteriormente expuesto, la disponibilidad del Zn en estos suelos es pequeña, de acuerdo con (Udo et.al. 1970; Osman et.al. 1980; Sing et.al. 1978).

La idéntica asociación del metal tanto en suelos contaminados como no contaminados a las mismas fracciones, queda corroborada por la correlación de la F V de ambos tipos de suelos, recordando que es la mayoritaria para todos ellos, con (P 5%) y $r=0.822$.

CONCLUSIONES

El mecanismo principal de retención de metales pesados es el de la adsorción. Después de un año, hemos permitido que se establezcan las asociaciones entre los metales y los constituyentes del suelo necesarios para alcanzar el equilibrio, aún tratándose de un sistema complejo heterogéneo.

La fracción residual es la dominante para todos los metales estudiados, excepto para el Plomo, en los tres suelos no contaminados. El Plomo se asocia a la fracción F I, debido a los valores de los parámetros edafológicos.

La fracción secundaria en orden de asociación es la F III (metales asociados a óxidos de Fe y Mn).

En suelos contaminados aparecen diferencias apreciables. Así mientras en el Cu y Zn se mantiene la tendencia de los suelos no contaminados, el Cr, Pb y Ni, en suelos contaminados presentan asociaciones mayoritarias con F I y F III, lo que representa una mayor movilidad de estos elementos.

El Cu y el Zn se encuentran fuertemente fijados bajo formas no cambiables, incluso a altas concentraciones de metal retenido. Para el Cr la situación es intermedia, mientras que el Pb y el Ni presentan baja afinidad por estos suelos a elevada concentración.

Como resultado del conjunto de interacciones entre los metales pesados y los distintos constituyentes edáficos del suelo, se aprecia una secuencia de biodisponibilidad (definida por la F I del procedimiento secuencial) en el siguiente orden decreciente:

$Pb > Ni > Cu > Zn > Cr$

Dicha secuencia indica que los elementos considerados potencialmente más tóxicos se encuentran bajo formas más biodisponibles.

BIBLIOGRAFIA

Cruz, R.; Rodríguez, J.; Cala, V. (1986) Distribución de Pb, Cd, Cu y Cr entre distintas fases sólidas en algunos tipos de suelo. *Anal. Edaf.y Agrobiolog.*,XLV,5-6 : 613-630.

De la Flor, M.; Vigil de la Villa, R.; Cala, V. (1994) Aplicación de técnicas de extracción secuencial química como test de biodisponibilidad de metales pesados en suelos de cultivo. II Cong. Int. de Suelos Contaminados (Vitoria), 71-74

Gupta, S.K.; Chen, K.V. (1975). Partitioning of trace metals in selective chemical of near shore sediments. *Environ. Lett.* 10. 128-158

López Vera F.; Mahmoud, M. (1995). Ensayos de flujo en lisímetros con trazadores químicos radiactivos. *Avances en la investigación en zona no saturada.* De. Servicio Oficial de Publicaciones del Gobierno Vasco.

Métodos Oficiales de Análisis .Tomo III. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Madrid 1994.

Osman,A.Z.; Wassif, M.M.; El-Kadi, M.A.; Salama, A. (1980) Effect of carbonate in clay fraction on fixation of Zn. *Z. Pflanzenernaehr Bodenkd.* 143, 524-529

Sheppard, M.J.; Thibault, D.H.(1992). Desorption and extraction of selected heavy metals from soils. *Soil. Sci.Soc. Am. J.* 56 415-423

Shuman, L.M. (1979). Zinc, manganese and copper in soil fractions. *Soil Sci.* 127, 1 10-17

Shuman, L.M. (1985). Fractionation method for soil microelements. *Soil Sci.* 140, 1 11-22

Sing, B.; Sekhon, G.S. (1978). Leaching of nitrate in calcareous soils as influenced by its adsorption on calcium carbonate. *Geoderma.* 120 271-279

Tessier, A.; Campbell, P.G.C.; Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51 (7) 844-851

Tuin, B.J.W.; Tels, M. (1990). Distribution of six heavy metals in contaminated clay soils before and after extractive cleaning. *Environ. Techn.* Vol II 935-948

Udo, E.J.; Bohn H.L.; Tucker, T.C. (1970) Zinc adsorption by calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 34 405-407

Tablas y Figuras.

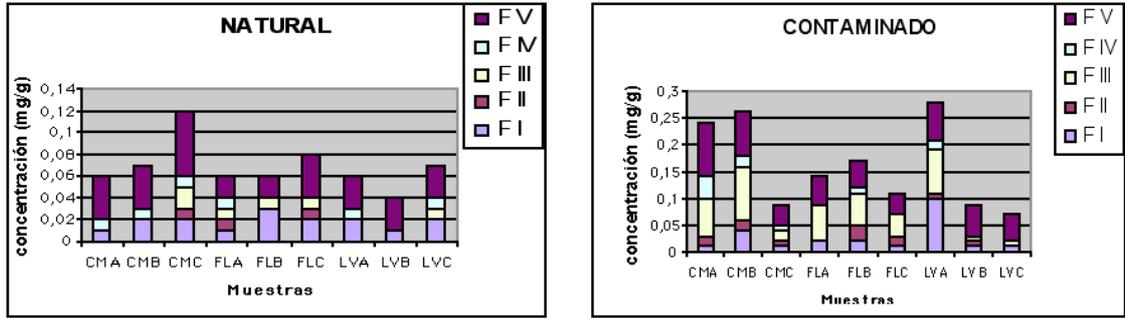


Fig.1: Contenidos de cobre (mg/g de suelo) en las distintas fracciones de suelo natural y contaminado, para los distintos horizontes.

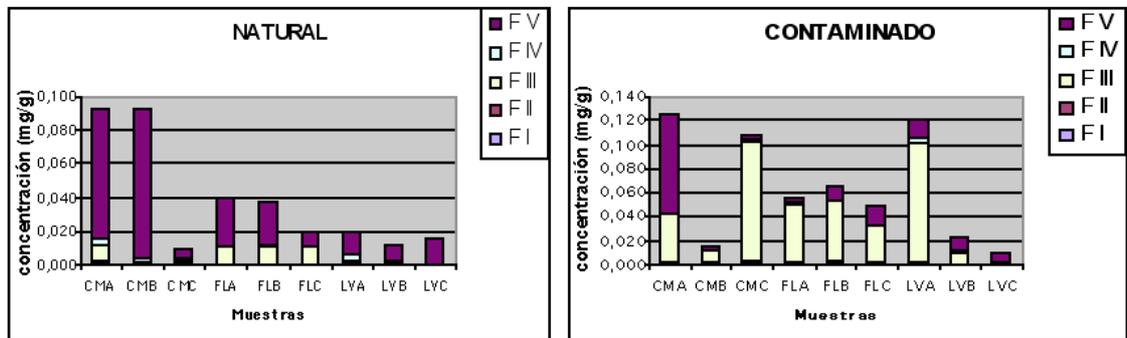


Fig.2: Contenidos de cromo (mg/g de suelo) en las distintas fracciones de suelo natural y contaminado, para los distintos horizontes.

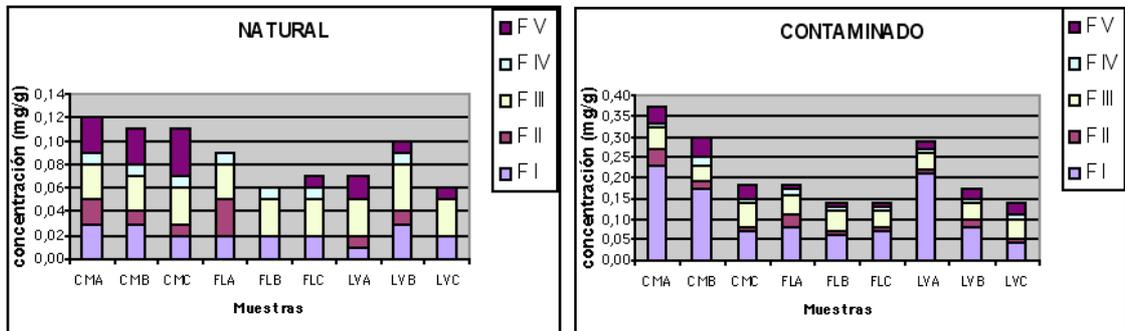


Fig.3: Contenidos de níquel (mg/g de suelo) en las distintas fracciones de suelo natural y contaminado, para los distintos horizontes.

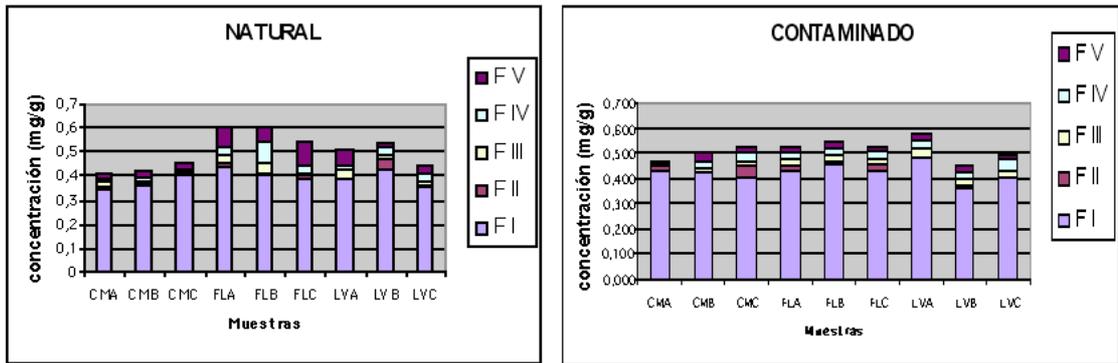


Fig.4: Contenidos de plomo (mg/g de suelo) en las distintas fracciones de suelo natural y contaminado, para los distintos horizontes.

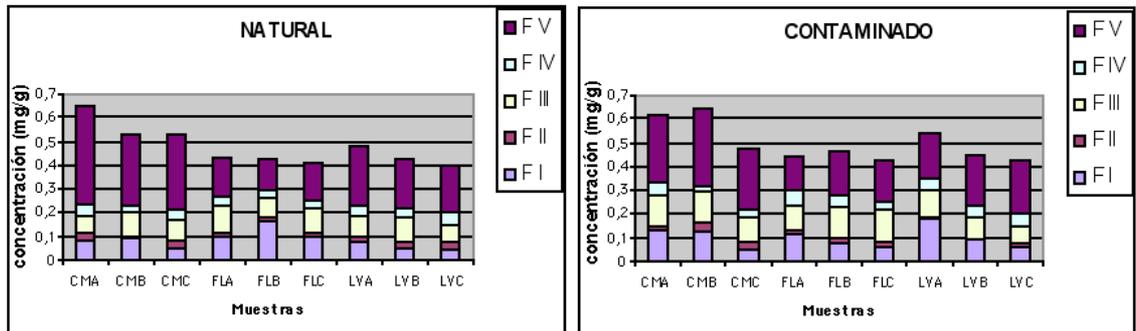


Fig.5: Contenidos de zinc (mg/g de suelo) en las distintas fracciones de suelo natural y contaminado, para los distintos horizontes.

	CM A	CM B	CM C	FL A	FL B	FL C	LV A	LV B	LV C
Profundidad (cm)	38	43	55	33	44	44	29	63	56
pH agua	6.52	6.36	6.53	5.80	5.56	5.27	6.07	6.00	5.94
pH KCl	5.11	4.35	4.04	5.25	4.36	4.05	4.96	4.81	4.55
D.R.	2.578	2.596	2.570	2.476	2.566	2.574	2.522	2.461	2.614
C.E.	0.179	0.173	0.180	0.158	0.155	0.167	0.133	0.140	0.145
S.S.	0.0039	0.0034	0.0040	0.0029	0.0022	0.0032	0.0027	0.0026	0.0023
Arcilla	28.93	31.56	28.93	10.52	7.89	13.15	18.41	15.78	10.52
Limo	10.46	16.92	16.52	16.75	13.32	14.12	17.95	11.49	7.66
Arena	60.61	51.52	54.55	72.73	78.79	72.73	63.64	72.73	81.82
C.org.	2.012	1.552	1.642	2.760	0.682	0.644	1.878	1.232	0.590
N.total	0.212	0.066	0.090	0.230	0.050	0.036	0.210	0.050	0.040
C/N	9.49	23.52	18.24	12.00	13.64	17.89	8.94	24.64	14.75
CO₃	1.076	1.076	1.256	0.807	0.807	0.897	0.090	0.724	0.905
CIC	58.89	57.78	59.44	20.00	12.78	16.67	37.22	31.67	24.67
Na	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43
K	1.54	1.28	1.28	0.51	0.51	0.25	1.28	0.77	0.51
Ca	30.06	42.08	30.85	15.63	6.50	4.81	23.65	20.44	12.43
Mg	10.40	6.41	12.81	2.39	0.40	0.40	7.21	6.41	4.80
Fe Ox.	0.39	0.40	0.40	0.21	0.18	0.17	0.26	0.25	0.23
Mn Ox.	$8.1 \cdot 10^{-3}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$	$4.5 \cdot 10^{-3}$	0.06	0.02	$6.3 \cdot 10^{-3}$	0.027	$9.3 \cdot 10^{-3}$	0.016

D.R.= Densidad real(g/cc); C.E. =Conductividad eléctrica (mmhos/cm); S.S.= Sales solubles (%); C. Org. = carbono orgánico (%); N. Total= Nitrógeno total (%); C/N = Relación Carbono/Nitrógeno; CO₃= Carbonatos (%); CIC= Capacidad de Intercambio catiónico (meq/100g); Na=Sodio intercambiable (meq/100g); K=Potasio intercambiable (meq/100g); Ca=Calcio intercambiable (meq/100g); Mg= Magnesio intercambiable (meq/100g); Fe Ox.=Óxidos de hierro (% en peso); Mn Ox.= Óxidos de manganeso (% en peso). Arena, Limo y Arcilla (%)

Tabla 1: *Parámetros edáficos de los horizontes A, B y C de los suelos cambisol, fluvisol y luvisol.*

