

# LA PROBLEMÁTICA DEL Zn Y Pb EN EL ESTUDIO DE LA POSIBLE CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS EN SUELOS AGRÍCOLAS DE ZONAS ÁRIDAS

MARTÍNEZ SÁNCHEZ, J. (\*), PÉREZ SIRVENT, C. (\*) Y GARCÍA RIZO, C.

*Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología, Universidad de Murcia.*

*\*Miembro del « Grupo de contaminación de suelos » de la Sociedad Española de la Ciencia del Suelo*

## RESUMEN

*Se presenta un estudio de posible contaminación de suelos agrícolas por metales pesados en la comarca de Mazarrón (Murcia), incidiendo en el comportamiento del Zn y Pb. Se analizan contenidos totales de diversos metales, siendo los más abundantes el Mn (370-4500 ppm), Zn (240-4700 ppm) y Pb (230-3200 ppm), siguiendo Cu (90-240 ppm), Ge (60-90 ppm), Sn (50-100 ppm), Co (30-90 ppm) y Ni (70-100 ppm) estando en último lugar el Sb (0.3-18 ppm).*

*Se lleva a cabo un estudio de especiación de estos metales usando extractantes representativos de un intervalo variable de capacidad extractora. Además, se determinan dichos metales en raíz, hoja y fruto de tomate, comparando estos valores con los diferentes extractos obtenidos, con el fin, de ver la posible biodisponibilidad de cada elemento en las condiciones locales estudiadas.*

**Palabras Clave:** *Biodisponibilidad, metales pesados, Zinc, Plomo, alteración supergénica, especiación, fluvisoles calcáricos y contaminación de suelos.*

## ABSTRACT

*A study on the possible contamination by heavy metals of agricultural soils located in the Mazarrón (Spain) zone is presented. Special attention was paid to the Zn and Pb levels, to their speciation and bioavailability. The Zn and Pb levels ranged 240-4700 ppm, and 230-3200 ppm, respectively. High levels were also found for Mn (370-4500 ppm), Cu (90-240 ppm), Ge (60-90 ppm), Sn (50-100 ppm), Co (30-90 ppm), Ni (70-100 ppm), Sb (0.3-18 ppm).*

*A study on the chemical speciation of these metals by using a number of reagents with different extracting performances has been carried out. In addition, the levels of heavy metals in roots, leaves and fruits were correlated with those found in the extracts, in an attempt to establish the bioavailability of each metal studied.*

**Key word:** *Bioavailability, heavy metals, zinc, lead, supergenic alteration, speciation, calcareous fluvisols and soil contamination.*

## INTRODUCCIÓN

Se desarrolla este trabajo en la comarca de Mazarrón (Murcia), en una zona próxima a la Rambla de las Moreras, cercana al Cabezo de San Cristóbal, influenciada por las escombreras de antiguos yacimientos de sulfuros de plomo-zinc. Estos han sido explotados durante más de 2.500 años y han permanecido en activo hasta los años sesenta. Las condiciones áridicas, con lluvias escasas y torrenciales, condicionan una alteración supergénica de los materiales existentes, cuyos productos de lixiviación de pH muy bajos (1-2,5), se concentran a veces en balsas naturales, y otras, circulan por las ramblas adyacentes.

Algunos autores han señalado los contenidos máximos de metales pesados en suelos, a partir de los cuales se produce fitotoxicidad. Cada elemento tiene unos márgenes específicos y un nivel de toxicidad diferente (Kabata-Pendias y Pendias, 1984); sin embargo, en la actualidad no se dispone de una normativa legal uniforme para evaluar la toxicidad potencial por metales pesados, pero sí una serie de recomendaciones que varían ampliamente de unos países a otros. Es aquí donde se aprecia la falta de acuerdo existente para el establecimiento de contenidos limitantes para suelos agrícolas (Ihobe, 1994).

La composición de un suelo en un determinado momento va a depender de la roca madre, de las posibles adiciones que hayamos llevado a cabo y/o de las transformaciones y sustracciones que *in situ* éste haya sufrido. Así se han llevado a cabo numerosos estudios acerca de contaminación de suelos agrícolas, originada por la adición en la actividad agrícola, el desarrollo industrial y el crecimiento de la población en zonas urbanas que favorecen la acumulación de metales pesados en el medio ambiente.

El uso de fertilizantes, la deposición aérea y el riego con aguas de mala calidad puede incrementar el contenido en metales pesados en los suelos, que al no ser degradados químicamente ni biológicamente por la naturaleza, persisten en el medio y pueden acumularse a lo largo de la cadena trófica y, por lo tanto, en los cultivos.

Sin embargo, en nuestro caso, se trata de contaminación originada por la propia roca madre. Una zona de amplia explotación minera, como el Cabezo de San Cristóbal, es el origen de un impacto ambiental causado tanto por la naturaleza de los materiales como del quimismo de las aguas de lixiviación.

Por estos motivos, el objeto de este trabajo es contribuir al estudio de suelos potencialmente contaminados, ya que la problemática clásica del tema ha recaído tradicionalmente tanto en estudiar la disponibilidad del elemento en base a sus niveles totales, como una utilización muy diversa de modelos de extracción con diferentes reactivos (Tessier et al, 1979), existiendo una gran controversia en cuanto a la selectividad de los extractantes.

## MATERIAL Y MÉTODOS

Los suelos de la zona de estudio son fluvisoles calcáricos, desarrollados a partir de los sedimentos aluviales recientes procedentes de la erosión de los relieves circundan-

tes. En este entorno, se han desarrollado cultivos estacionales, principalmente tomates y melones, con riego tradicional y usando riego por goteo en los últimos tiempos.

La zona se ha muestreado a diferentes distancias de las escombreras, a lo largo de la Rambla principal, seleccionando diez áreas, una de ellas situada en el cauce de la rambla (muestra 6) que se utiliza como material de referencia indicativo de la máxima contaminación.

Las muestras fueron tomadas en superficie, ya que como indica la bibliografía ésta es la zona en la cual tienden a acumularse preferentemente, los metales pesados. En muestras de capa arable (0-20 cm), se han determinado las características analíticas generales, según la metodología utilizada en la confección de los mapas de suelos del Área del Proyecto LUCDEME en Murcia (Alfás et al., 1986). Los contenidos totales de los elementos seleccionados se han determinado mediante fusión alcalina con metaborato de litio y posterior medida con AAS.

Los extractantes selectivos utilizados son agua, ácido acético 0.5M(HAc), HCl 0.1N, Acetato amónico 0.5M+EDTA 0.02M+Ácido Acético a pH 4.65 (EDTA), HCl 1N (Cala y Sanchirrián, 1989), Acetato amónico 1N, Pirofosfato Sódico 0.1M, Ácido oxálico- Oxalato (oxalato), Ácido Ascórbico- Oxalato (Ascórbico) (Graña, M.J. y col., 1991), DTPA (Linsay y Norvell, 1969), Ditionito sódico+ Citrato sódico (ditionito) (Mehra y Jackson, 1960).

El material vegetal se ha analizado tras ataque ácido, mediante espectrometría de absorción atómica con llama o con atomización electrotérmica dependiendo del nivel del metal.

TABLA 1.- Datos analíticos generales

Muestra	%M.O.	C/N	%CaCO <sub>3</sub>	T	C.E.
1	1.0	3.3	39.3	7.6	2.7
2	1.9	6.7	88.1	16.0	9.4
3	1.7	3.0	39.1	13.0	3.4
4	0.7	9.1	23.5	9.7	3.2
5	0.9	5.8	51.2	5.7	2.1
6	-	-	-	-	24.8
7	1.5	6.5	28.4	9.7	7.9
8	0.6	3.0	33.3	6.3	8.2
9	1.4	6.9	85.9	10.3	15.8
10	0.9	4.3	87.4	5.8	14.3

Muestra	pH		Granulometría		
	H <sub>2</sub> O	KCl	%Arena	%Limo	%Arcilla
1	7.7	7.6	76.9	11.0	12.1
2	8.0	7.8	23.2	49.4	17.4
3	7.8	7.5	55.0	24.5	21.5
4	8.0	7.7	50.3	40.7	8.7
5	7.9	7.6	74.5	12.9	12.6
6	3.2	3.0	-	-	-
7	7.6	7.4	51.0	36.6	12.4
8	7.9	7.8	73.5	12.5	14.0
9	7.9	7.7	41.7	45.3	13.0
10	8.0	7.8	41.8	46.0	12.2

FIGURA 1 A

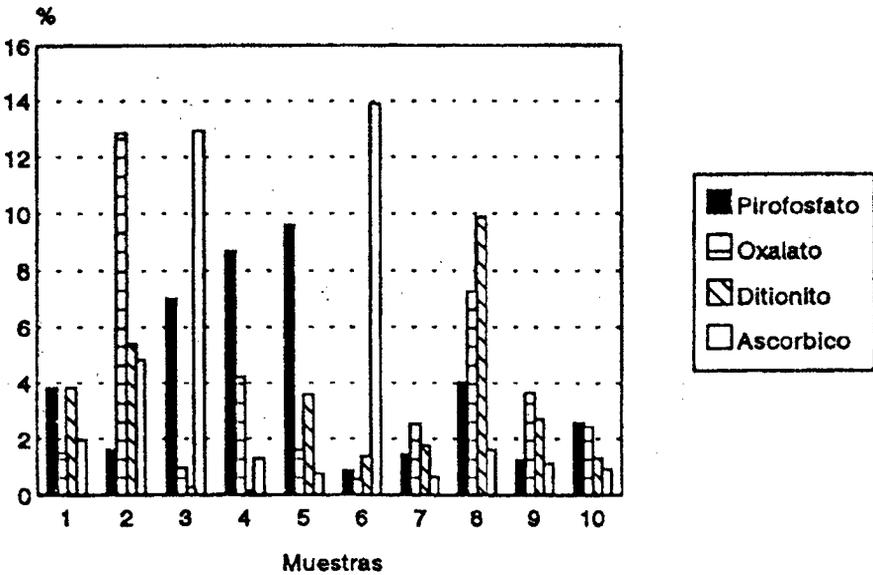
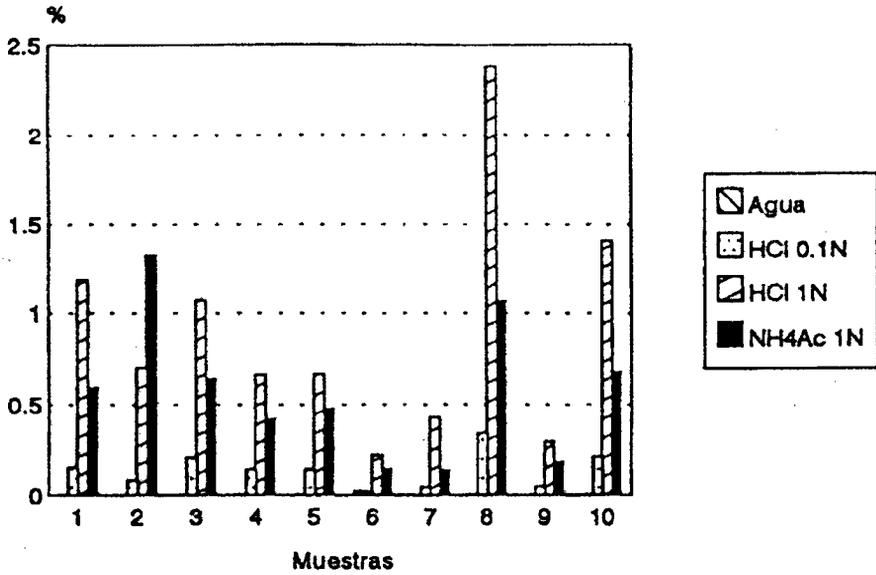


FIGURA 1 B

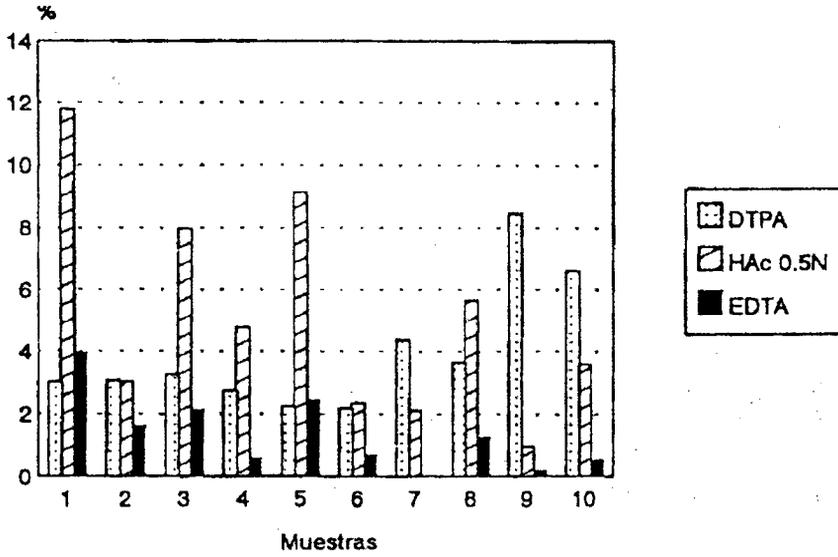


FIGURA 2 A

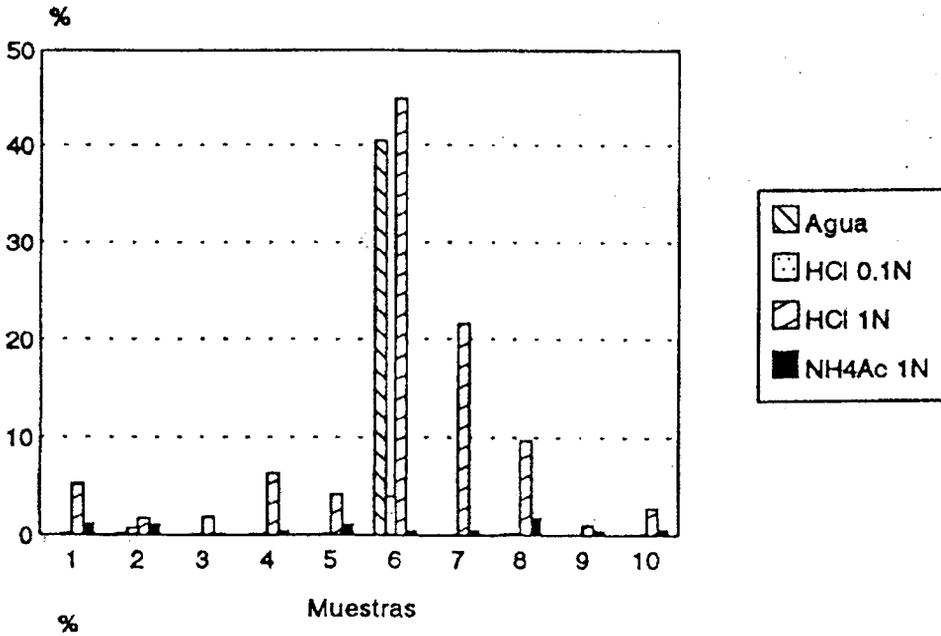
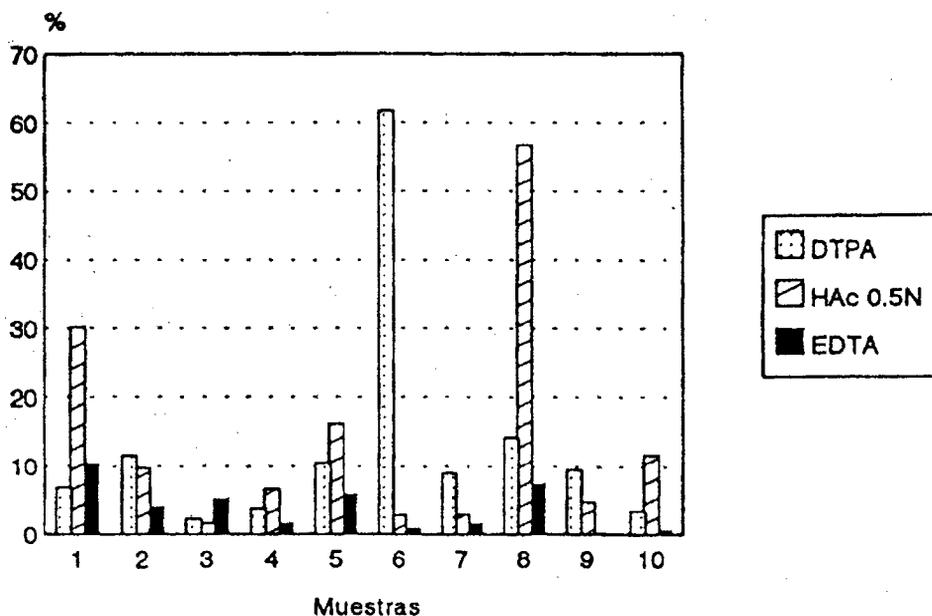
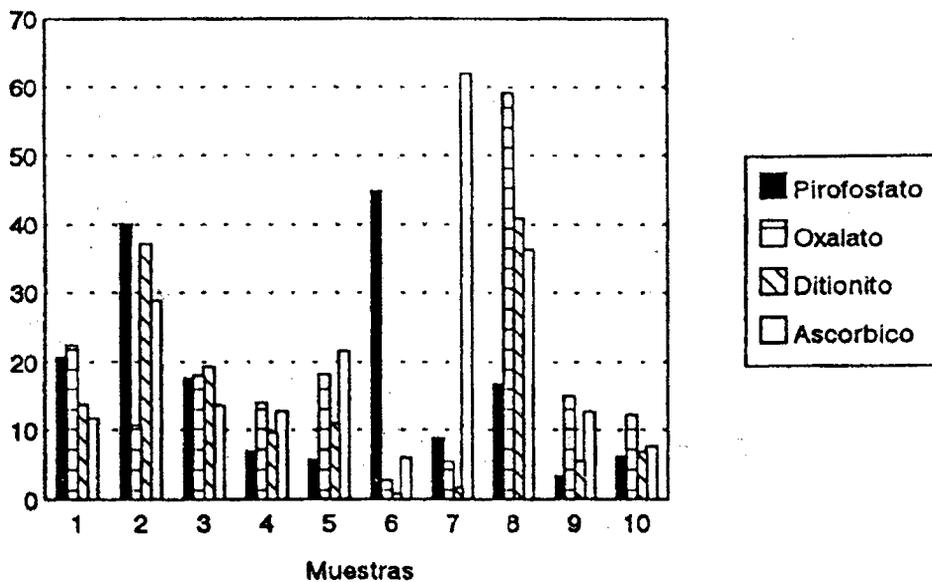


FIGURA 2 B



## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Se han determinado las características analíticas generales (materia orgánica, nitrógeno, carbonato cálcico, pH, conductividad equivalente, sales solubles, ...) en capa arable, expresados en la tabla 1.

Los contenidos en materia orgánica de estos suelos oscilan entre 0.70-1.89 %; el carbonato cálcico es muy variable, (23-88%); el pH en agua está entre 7.6-8.0 excepto en la muestra 6 (pH=3.2), la capacidad de cambio es baja, 5.7-16.0 meq/100g y la textura predominante es franco-arenosa, (Tabla 1).

La elevada conductividad eléctrica de las muestras, superior a 2mS/cm, llega a tener valores muy elevados para suelos de cultivo, si bien se acusa un descenso cuando la textura es más arenosa y por tanto el drenaje es más efectivo.

Además, se ha realizado un estudio analítico en metales pesados, que en base a otros estudios de la zona (Ortiz González, 1991; López-Aguayo et al., 1992) podrían tener una incidencia en el entorno con un impacto ambiental aún no establecido. Se han analizado contenidos totales de diversos metales con unos resultados en los que se superan los umbrales que, a priori, calificarían a los suelos como contaminados. Así, los suelos presentan como elementos mas abundantes el Mn (370-4.500 ppm), Zn (240-4700 ppm) y Pb (230-3200 ppm), siguiendo Cu (90-240 ppm), Ge (60-90 ppm), Sn (50-100 ppm), Co (30-90 ppm) y Ni (70-100 ppm) estando en ultimo lugar el Sb (0.3-18 ppm), (Tabla 2).

Los niveles totales de plomo y zinc están por encima de los valores del nivel A de referencia, estando entre los niveles B y C, superando incluso este nivel.

Se ha llevado a cabo un estudio de especiación aplicado al Zn y Pb usando extractantes representativos de un intervalo variable de capacidad extractora.

En la Figura 1, se representan en forma gráfica los porcentajes relativos con respecto al valor total, de la fracción extraída en cada caso. La fracción soluble de plomo en agua (excepto muestra 6) es muy baja, en consonancia con suelos de pH elevados y alto contenido en carbonatos. Las fracciones solubles en HCl 1 N y 0.1 N son igualmente bajas, hecho solo explicable en nuestro caso por una inadecuación del método empleado. El plomo de cambio, es igualmente pequeño para todas las muestras estudiadas, (suelos con baja capacidad de cambio).

La fracción extraída con oxálico-oxalato (pH=3), representa el plomo de cambio más el plomo ligado a formas amorfas inorgánicas del suelo, tiene un valor mínimo en la muestra 6, y un máximo (12%) en la muestra 2. Los valores que se obtienen con ácido ascórbico son máximos en las muestras 6 y 3, relacionados con los óxidos cristalinos. Las extracciones con ditionito y pirofosfato, oscilan mucho de una muestra a otra, relacionándose el primero a formas amorfas inorgánicas y, a materias húmicas más fracción de cambio, el segundo.

El comportamiento de los tres reactivos (HAc, EDTA, DTPA) que más ampliamente se han considerado como extractantes de las formas asimilables por las plantas es muy diferente de unos metales a otros, dependiendo de las fases mineralógicas a que estén ligados.

- Carbonatos..... >HAc
- Amorfos..... >DTPA
- Materias húmicas.... >EDTA

Se consideran como asimilables o biológicamente activas en suelos, las fracciones correspondientes a HAc 0.5 M (Min. of Agric., 1981), Acetato amónico 0.5M+EDTA 0.02M+Ácido Acético a pH 4.65 y DTPA, por lo que cabría esperar una capacidad de extracción similar en las muestras estudiadas, y una relación directa con los contenidos totales de las muestras. En el comportamiento del plomo, el HAc es el medio que más solubiliza, muy por encima del DTPA y EDTA, con una menor capacidad de extracción al aumentar el contenido total del elemento, siendo las muestras que *a priori* están más contaminadas las que muestran unos niveles de asimilables más bajos. En general, el comportamiento de los distintos extractantes es diferente para cada elemento e incluso para cada muestra y no es proporcional al contenido total. Estos hechos se justifican con las diferentes especies minerales que están presentes en estas muestras, con plomo ligado a los carbonatos mayoritariamente.

**TABLA 2**  
**CONTENIDOS TOTALES (ppm)**

	Zn	Mn	Cu	Pb	Co	Ni	Sn	Ge	Sb
<b>1</b>	253	507	139	254	63	63	63	79	0.8
<b>2</b>	245	501	240	1203	60	65	99	79	0.4
<b>3</b>	2442	625	125	375	70	63	50	79	0.4
<b>4</b>	448	896	110	696	69	50	55	73	0.8
<b>5</b>	693	1008	111	693	86	50	54	63	0.3
<b>6</b>	11980	4523	115	6513	109	198	115	110	14.0
<b>7</b>	4698	1015	177	3184	36	62	78	95	8.3
<b>8</b>	188	677	103	235	70	49	62	86	5.6
<b>9</b>	1456	1083	95	2031	90	65	64	78	13.5
<b>10</b>	370	370	108	370	92	67	89	69	18.5
<b>*Nivel A</b>	200	-	50	50	20	50	20	-	-
<b>*Nivel B</b>	500	-	100	115	50	100	50	-	-
<b>*Nivel C</b>	3000	-	500	600	300	500	300	-	-

\* Niveles de referencia en Holanda.

En resumen, concluiríamos que el plomo está asociado principalmente a carbonatos, las formas amorfas inorgánicas y los óxidos cristalinos le siguen en importancia así como la fracción ligada a materias húmicas. Las diferencias que se presentan con la muestra 6 están plenamente justificadas con las características de este material de rambla (su valor de pH, ausencia de materia orgánica, presencia de sulfuros y de diferentes sulfatos con diferentes estados de hidratación.....)

La figura 2 resume los diversos comportamientos del zinc frente a los diferentes extractantes empleados en este trabajo. Las fracciones solubles en agua son muy esca-

sas a excepción de la muestra 6, lo que coincide totalmente con la mineralogía de este material, que cuenta entre sus constituyentes goslarita y bianchita, sulfatos solubles hidratados de Zn (Arana, R. y col., 1993), así como con un pH bajo. El zinc de cambio ( $\text{NH}_4\text{Ac}$ ) es bajo en todos los casos, tal como le ocurre al plomo, ya que la capacidad de cambio de estos suelos es pequeña.

Las fracciones extraídas por HCl 1N y 0.1N, presenta unos valores totalmente anormales debido a los altos contenidos en carbonato cálcico, que invalidan el procedimiento empleado tal como se ha comentado para el plomo.

El zinc tiene más tendencia a estar ligado a la fracción de pirofosfato, relacionada con las materias húmicas mientras que el Pb lo está a la fracción carbonatada.

En cuanto a los contenidos en fracciones asimilables, no guardan relación entre la cantidad extraída y el contenido total de la muestra.

Se esperaría que los mayores niveles de asimilabilidad se dieran para suelos con mayor contenido en elemento estudiado y no sucede así con ninguno de los tres extractantes. En un grupo de muestras es el DTPA el más efectivo y para otro grupo es el HAC.

Respecto al comportamiento del zinc, las formas a las que está asociado, varía mucho dependiendo de la localización de la muestra, por lo que se necesitaría un estudio más profundo.

Además, se han determinado dichos metales en raíz, hoja y fruto de tomate, (Tabla 3), comparando estos valores con los diferentes extractos obtenidos, con el fin, objetivo principal de este trabajo, de estudiar la posible biodisponibilidad de estos elementos en las condiciones locales estudiadas.

**TABLA 3**

Muestra	Pb ppm	Zn ppm
Raíz	4.5	192
Hoja	2.6	900
Fruto	3.2	830

Los niveles de estos elementos en tejido vegetal, calculados sobre valores medios en materia seca, no son elevados para lo que se podría esperar de unas condiciones de cultivo sobre unos contenidos totales en suelo tan altos.

Por todo lo anteriormente expuesto, podemos sacar algunas conclusiones de este estudio:

- La dinámica de movilización de Zn y Pb es muy diferente.
- No hay relación directa, en estos suelos, entre contenido total de Zn y Pb y fracción asimilable
- El comportamiento tan diferente de los reactivos más ampliamente utilizados como expresión de los asimilables, nos llevan a concluir en la necesidad de establecer ensayos biológicos paralelos y estudios puntuales si se pretende discernir entre potencialmente contaminado y contaminado.

## BIBLIOGRAFÍA

- ALÍAS, L.J., ORTÍZ, R., MARTÍNEZ, J., LINARES P., (1986). «Mapa de suelos, Mazarrón, 976». *ICONA, Universidad de Murcia*.
- ARANA, R., PÉREZ SIRVENT, C. Y ORTIZ GONZÁLEZ, R., (1993). en «Problemática Geoambiental y Desarrollo» (Ortiz Silla R. Ed.) *SEGAOT. 811-834*.
- CALA, V. Y SANCHIDRIÁN, J.R., (1989). *An. EDAFOL. AGROBIOL. 48, 11-21*.
- GRAÑA, M.J., BARRAL, M.T., GUITIÁN, F.E. Y GUITIÁN, F. (1991). *Suelo y Planta 1: 303-321*.
- IHOBE (1994). «Plan director para la protección del suelo» en *C.A.P.V.*
- KABATA-PENDIAS, A. Y PENDIAS, H., (1992). «Trace elements in soils and plants». *CRC Press, Inc. 365 pp.*
- LINSAY, W.L., Y NORVELL, W.A., (1969). *Agron. Abstr., 84*.
- MEHRA, O.P. Y JACKSON, M.L., (1960). «Clays and Clay minerals», *Monograph n°5, Earth Science Series: 317-327*.
- LOPEZ-AGUAYO, F., PÉREZ SIRVENT, C., ORTÍZ GONZALEZ, R. Y ARANA, R., (1992). *Rev. Soc. Geol. España. 5, (3-4)*.
- MINISTRY OF AGRICULTURE, FISHERIES AND FOOD. (1981). «The Analysis of agricultural materials». *Her Majesty's Stationery Office. London*.
- ORTÍZ GONZALEZ, R. (1991). *Tesis Doctoral. Universidad de Murcia*.
- TESSIER A., CAMPBELL, P. G. C. Y BISSON, M. (1979). *Analyst. Chem. 51, 844-851*.