

# Extractabilidad de metales pesados en suelos urbanos

## Extractability of trace metals in urban soils

María Roo<sup>1</sup>, Cecilia Herbón<sup>1</sup>, Juan Pedro Martín<sup>1,2</sup>, María Teresa Barral<sup>1</sup> & Remigio Paradelo<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Edafología e Química Agrícola, Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, España

<sup>2</sup> Departamento de Química en Ciencias Farmacéuticas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, España

(\*E-mail: remigio.paradelo.nunez@usc.es)

<https://doi.org/10.19084/rca.28862>

### RESUMEN

El aumento de la urbanización y la industrialización pueden afectar negativamente a las funciones de los suelos urbanos. Entre los problemas más desafiantes se encuentra la acumulación de contaminantes derivados de las actividades humanas, como los metales pesados. No es suficiente conocer las concentraciones totales de estos contaminantes en los suelos, sino que es necesario evaluar su extractabilidad para simular qué concentración está disponible para las plantas y que podría suponer un riesgo al introducirse en la cadena alimentaria. En este trabajo se ha evaluado la biodisponibilidad de cinco metales pesados (Pb, Cu, Zn, Ni y Cr) en 55 suelos de la ciudad de Santiago de Compostela dedicados a distintos usos del suelo (vegetación herbácea, forestal y agrícola) y desarrollados sobre diferentes litologías. Los metales solubles se evaluaron con una extracción  $\text{CaCl}_2$  0,01M en la que solo el Zn aparece en forma soluble en cantidades significativas. Los metales disponibles para plantas, evaluados con una extracción en AEDT, siguieron una secuencia de concentraciones decreciente  $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr}$ . Las concentraciones de Zn y Cu más altas aparecen en suelos de uso agrícola, situados principalmente sobre gneis, lo que explica también la relación encontrada entre la concentración de Cu y este tipo de litología.

**Palabras clave:** biodisponibilidad, metales pesados, extracción en AEDT, extracción en  $\text{CaCl}_2$ .

### ABSTRACT

Urbanization and industrialization may have negative effects in urban soils functions. One of the most challenging problems is the accumulation of pollutants coming from the anthropogenic activities, such as heavy metals. It is not enough to analyse the total concentrations of this pollutants, but we need to evaluate their bioavailability and determine which concentration could enter to the food chain through plant uptake. In this study we analysed the bioavailability of five heavy metals (Pb, Cu, Zn, Ni and Cr) in 55 soils of Santiago de Compostela with different land uses (grassland, forest and agricultural) and different lithologies. Soluble metals were evaluated using an extraction with 0.01M  $\text{CaCl}_2$ , in which only soluble Zn appears in a significant amount. Bioavailability of exchangeable metals, evaluated using an EDTA extraction, followed a decreasing trend  $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr}$ . Moreover, we found that higher concentrations of Zn and Cu correspond to agricultural soils, developed most over gneiss, which explains the significant relation between Cu concentrations and gneiss lithology.

**Keywords:** bioavailability, heavy metals, extraction with EDTA, extraction with  $\text{CaCl}_2$ .

## INTRODUCCIÓN

El suelo es un componente fundamental de los ecosistemas urbanos, pero la expansión de las ciudades y el incremento de la industrialización pueden afectar negativamente a sus funciones ecosistémicas. Uno de los mayores desafíos, derivado de las actividades humanas en las ciudades, es el aporte de sustancias contaminantes a los suelos. Entre los contaminantes más comunes presentes en los suelos urbanos se encuentran los metales pesados, sustancias inorgánicas que han sido objeto de investigaciones en ciudades de todo el mundo (Li *et al.*, 2018).

El estudio de la concentración total de metales traza en el suelo no es suficiente para evaluar su riesgo potencial para la salud humana. Dicho riesgo radica en la posibilidad de que los contaminantes se incorporen a la cadena alimentaria, pudiendo afectar así a la salud humana. Por esto, es necesario conocer la movilidad de estos metales en el suelo para evaluar el riesgo de que se desplacen a otros compartimentos del ecosistema urbano, como aguas subterráneas o la vegetación (Ajmone-Marsan & Biasioli, 2010). Habitualmente se utilizan diferentes tipos de extracciones para evaluar el grado de movilidad de estos contaminantes.

En este trabajo se estudia la extractabilidad de cinco metales traza potencialmente peligrosos para la salud humana: plomo, cobre, zinc, níquel y cromo, en muestras superficiales de 55 suelos de la ciudad de Santiago de Compostela (España), desarrollados sobre diferentes materiales geológicos y con diferentes usos para representar la diversidad edáfica presente en la ciudad.

## MATERIAL Y MÉTODOS

### Área de estudio

El municipio de Santiago de Compostela, situado en el noroeste de la Península Ibérica, tiene una superficie de 222 km<sup>2</sup> y una población de 97.000 habitantes permanentes.

La ciudad presenta un clima oceánico que se corresponde con la zona Cfb en la clasificación climática de Köppen-Geiger (Kottek *et al.*, 2006), con

una temperatura media anual de 13 °C y una precipitación media anual de 1787 mm (Martínez & Pérez, 1999).

Desde el punto de vista geológico, Santiago de Compostela se sitúa en la zona de contacto entre un área granítica y el macizo metamórfico conocido como Complejo de Ordes, por lo que muestra una diversidad geológica que se puede agrupar en cuatro litologías: esquistos, ortogneises, anfibolitas y rocas graníticas (IGME, 1981).

### Muestras de suelo

Se tomaron muestras de suelos en 55 puntos de la ciudad de Santiago de Compostela elegidos al azar, con una barrena Edelman (0-20 cm). Según el uso de suelo de cada punto del muestreo, se analizaron 28 muestras de suelo con vegetación herbácea, 13 muestras de bosque urbano y 14 de suelo de agricultura urbana y periurbana.

### Métodos de análisis

La fracción soluble de los metales pesados se determinó mezclando 2 g de suelo con 20 ml de CaCl<sub>2</sub> 0,01 N. La suspensión se agitó durante tres horas y se filtró (Novozamsky *et al.*, 1993). Finalmente se analizaron los extractos por espectrometría de emisión óptica con fuente de ionización (Perkim Elmer, Optima 4300 DV ICP-OES).

La disponibilidad de los metales pesados para plantas se evaluó siguiendo el método Lakanen y Erviö (Lakanen & Erviö, 1971). Para ello se agitaron 5 g de suelo con 50 ml de una solución extractante compuesta de AcNH<sub>4</sub> 0,5 M, AcOH 0,5 M y Na<sub>2</sub>-AEDT 0,02 M, a pH 4,65, durante una hora. El sobrenadante se filtró por Whatman nº 40 y los extractos se analizaron mediante espectrometría de absorción atómica de llama (Varian SpectraAA 220FS). Todos los análisis se realizaron por triplicado.

### Análisis estadístico

Se realizaron análisis de varianza para evaluar la influencia del uso del suelo y la litología del

material de partida en la biodisponibilidad de los metales. Se realizó el test de Tukey para comparar dos a dos las medias y ver diferencias entre grupos. Para ello se utilizó el software estadístico R para Windows, versión 4.1.3, y el paquete R Commander versión 2.7-2.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se muestra un resumen de los resultados de la extracción de metales solubles. Las concentraciones siguieron una tendencia decreciente  $Zn > Pb > Ni > Cu > Cr$  (las concentraciones de Cr estuvieron por debajo del límite de detección en todos los casos). Solo el Zn aparece en forma soluble en cantidades significativas, con una concentración máxima de  $10,6 \text{ mg kg}^{-1}$ , siempre por debajo del 2% del contenido total del elemento. Las concentraciones máximas para los demás metales son muy bajas:  $1,7 \text{ mg kg}^{-1}$  para Pb,  $0,23 \text{ mg kg}^{-1}$  para el Ni y  $0,17 \text{ mg kg}^{-1}$  para el Cu (lo que representó siempre porcentajes inferiores al 1 % del contenido total). No se ha observado ningún efecto significativo del uso o la litología del material de partida en la concentración de metales solubles.

**Tabla 1** - Metales extraíbles en  $\text{CaCl}_2$  ( $\text{mg kg}^{-1}$ ). No se incluyen los valores para Cr por estar debajo del límite de detección en todos los casos

	Pb	Cu	Zn	Ni
<b>Mínimo</b>	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>Máximo</b>	1,7	0,17	10,6	0,23
<b>Media</b>	0,05	0,02	0,7	0,04
<b>Mediana</b>	0,0004	0,001	0,23	0,03
<b>SD</b>	0,2	0,03	1,5	0,04
<b>ANOVA</b>				
<b>Uso - F</b>	0,4	1,1	0,9	1,2
<b>p</b>	0,6	0,3	0,4	0,3
<b>Litología - F</b>	0,4	1,8	1,2	0,7
<b>p</b>	0,8	0,1	0,3	0,6

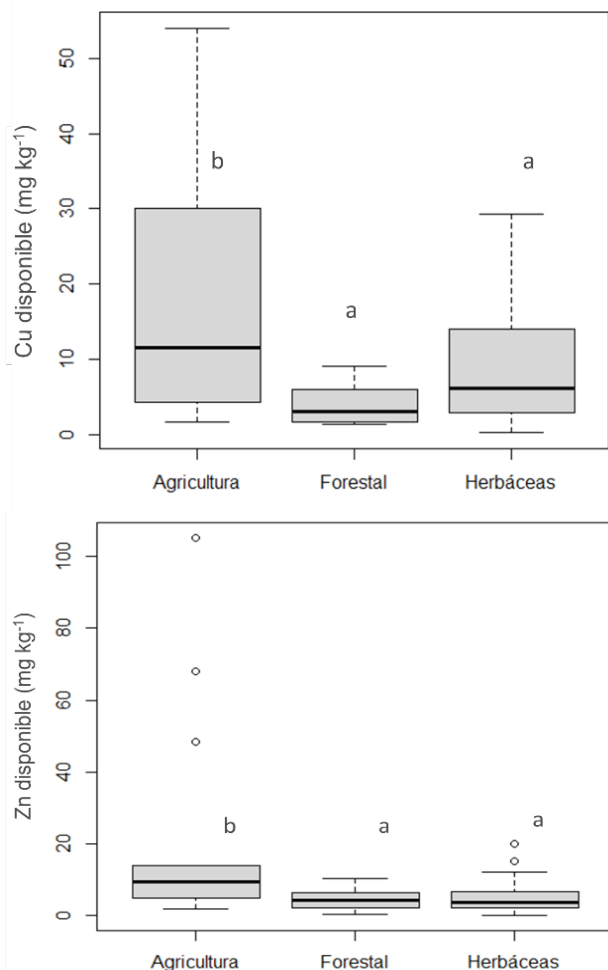
En la Tabla 2 se muestra un resumen de los resultados de la extracción de metales en AEDT. Las concentraciones medias para el conjunto de suelos siguieron una tendencia decreciente  $Pb > Cu > Zn > Ni > Cr$ . El Pb fue el elemento que presentó una

mayor biodisponibilidad, con valores entre 1,6 y  $182 \text{ mg kg}^{-1}$  (promedio de  $26 \text{ mg kg}^{-1}$ , hasta un 60% de la concentración total), seguido por el Cu, con valores entre 0,3 y  $54 \text{ mg kg}^{-1}$  (promedio de  $10 \text{ mg kg}^{-1}$ , hasta un 36% del contenido total) y el Zn, con valores entre 0,2 y  $105 \text{ mg kg}^{-1}$  (promedio de  $9,4 \text{ mg kg}^{-1}$ , con un máximo del 23% del Zn total). El Ni y especialmente el Cr fueron los elementos que presentaron una menor biodisponibilidad.

**Tabla 2** - Metales extraíbles en AEDT (ácido etilendiamino-tetraacético,  $\text{mg kg}^{-1}$ ). \* significativo con p-valor  $<0,05$ ; \*\* significativo con p-valor  $<0,01$

	Pb	Cu	Zn	Ni	Cr
<b>Mínimo</b>	1,6	0,3	0,2	0,1	0,0004
<b>Máximo</b>	182	54	105	3,0	0,34
<b>Media</b>	26	10	9,4	0,8	0,08
<b>Mediana</b>	18	5,8	4,7	0,6	0,05
<b>SD</b>	34	11	17	0,6	0,08
<b>ANOVA</b>					
<b>Uso - F</b>	1,5	6,6	6,1	1,6	0,13
<b>p</b>	0,2	0,003 **	0,004 **	0,2	0,9
<b>Litología - F</b>	1,9	3,7	1,8	1,2	1,3
<b>p</b>	0,1	0,011 *	0,1	0,3	0,3

En este caso, se observó una influencia significativa del uso del suelo en las concentraciones de Cu y Zn ( $p < 0,01$ ) (Tabla 2), siendo estos elementos más abundantes en suelos dedicados a agricultura urbana que en otros usos (Figura 1), lo que coincide con las mayores concentraciones totales de estos metales en los huertos urbanos de la ciudad (Herbón *et al.*, 2021). Se aprecia también un efecto significativo ( $p < 0,05$ ) de la litología en la concentración de Cu, siendo más abundante este elemento en los suelos sobre gneis, si bien, en este caso, cabe interpretarlo a como un efecto indirecto, ya que los suelos con uso agrícola se hallan mayoritariamente sobre este material.



**Figura 1** - Concentraciones de Cu y Zn extraíbles en AEDT en función del uso de suelo. Letras diferentes indican que se encontraron diferencias significativas entre grupos.

## CONCLUSIONES

El análisis de las formas de metales pesados en muestras superficiales de 55 suelos urbanos de la ciudad de Santiago de Compostela demuestra que solamente el Zn se halla en formas solubles (extraíbles en CaCl<sub>2</sub>), en contraste con Pb, Cu, Ni o Cr. En el extracto de metales intercambiables en AEDT los elementos con mayor concentración fueron el Pb, el Zn y el Cu, en ese orden.

Factores como el uso del suelo y la litología del material de partida no influyen en las concentraciones encontradas de metales solubles, mientras que en el caso de los metales extraíbles en AEDT (disponibles para plantas) se hallaron concentraciones significativamente más altas de Zn y Cu en suelos de huertos urbanos, lo que supondría un mayor riesgo de que estos metales pasen a la cadena alimentaria.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Concello de Santiago de Compostela. R. Paradelo agradece al Ministerio de Economía y Competitividad de España su ayuda Ramón y Cajal (RYC-2016-19286). J.P. Martín cuenta con una ayuda Margarita Salas financiada por la Unión Europea-NextGenerationEU a través del Ministerio de Universidades y de la convocatoria CT31/21 de la UCM. Esta investigación ha sido financiada por la Xunta de Galicia (Subvención n<sup>o</sup> ED431F 2018/04).

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ajmone-Marsan, F. & Biasioli, M. (2010) - Trace Elements in Soils of Urban Areas. *Water, Air, & Soil Pollution*, vol. 213, p. 121-143. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0372-6>
- Herbón, C.; Barral, M.T. & Paradelo, R. (2021) - Potentially toxic trace elements in the urban soils of Santiago de Compostela (Northwestern Spain). *Applied Sciences*, vol. 11, n. 9, art. 4211. <https://doi.org/10.3390/app11094211>
- IGME (1981) - *Mapa Geológico de España 1:50.000*. Hoja 94. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid.
- Kottek, M.; Grieser, J.; Beck, C.; Rudolph, B. & Rubel, F. (2006) - World map of Köppen-Geiger Climate Classification updated. *Meteorologische Zeitschrift*, vol. 15, n. 3, p. 259-263. <https://doi.org/10.1127/0941-2948/2006/0130>
- Lakanen, E. & Erviö, R. (1971) - A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. *Acta Agraria Fennica*, vol. 123, p. 223-232.
- Li, G.; Sun, G.-X.; Ren, Y.; Luo, X.-S. & Zhu, Y.-G. (2018) - Urban soil and human health: a review. *European Journal of Soil Science*, vol. 69, n. 1, p. 196-215. <https://doi.org/10.1111/ejss.12518>
- Martínez Cortizas, M.A. & Pérez Alberti, A. (1999) - *Atlas Climático de Galicia*. Xunta de Galicia, Santiago de Compostela.
- Novozamsky, I.; Lexmond, T.M. & Houba, V.J. (1993) - A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, vol. 51, n. 1-4, p. 47-58. <https://doi.org/10.1080/03067319308027610>