

INCIDENCIA CONJUNTA DE METALES PESADOS EN PASTOS DE VACUNO UBICADOS EN EL ENTORNO DE UNA MINA ABANDONADA EN LA SIERRA DE GUADARRAMA

A. J. HERNÁNDEZ¹ Y J. PASTOR².

¹Dpto. Interuniversitario de Ecología, Sección de la Universidad de Alcalá (Madrid).
Edificio Ciencias, Campus.

²CCMA, CSIC, Dpto. Ecología de Sistemas, Serrano 115, Madrid 28006.

RESUMEN

El estudio se ha realizado en un área de pastos afectada por una mina de calcopirita, perteneciente al término municipal de Garganta de los Montes (Madrid), cuya explotación fue abandonada hace unos cuarenta años. Sus suelos son cambisoles húmicos y dístricos y los principales metales encontrados son Cu, Zn, Cd y Pb. La zona de estudio está atravesada por una cañada. Los prados, que son pastados principalmente por vacas, presentan los suelos más contaminados de todo el emplazamiento de la mina. El grado de recubrimiento vegetal es, en general elevado (95% en prados), y es más bajo en la escombrera (40% en su base). Se han analizado 32 especies de interés pascícola (parte aérea), presentando todas ellas niveles destacables de Cu; la mitad tiene Ni; catorce especies Cd; diez, Cr y solamente tres Pb. La mayoría presentan más de dos metales tóxicos por especie. Así, aunque la biodiversidad vegetal disminuye con la contaminación, el comportamiento de las especies pascícolas es, por lo general, de tolerancia a los mismos, con el consiguiente perjuicio para la cadena trófica.

Palabras clave: Ecotoxicología, suelos contaminados, Cu, Cd, Zn, Pb.

HEAVY METALS IN COW PASTURES OVERLYING AN ABANDONED MINE IN THE SIERRA DE GUADARRAMA (CENTRAL SPAIN)

SUMMARY

This study was performed in an area affected by an old calcopyrite mine abandoned 40 years ago, belonging to the Garganta de los Montes (Madrid) area. The main heavy metals polluting the area's humic and distric cambisol soils are copper, zinc and cadmium, with smaller amounts of lead, nickel and chromium. The study area is crossed by a droving route and its fields are grazing land for cows. These pastures have the most highly polluted soils of the entire mine area. Plant cover is generally high (95% in pastures); lower cover is achieved in the nearby landfill (40% at the base). In our analysis of 32 pasture species (aerial portions), all the plants showed marked copper levels, half the species contained nickel, 14 cadmium, 10 chromium and only three species had taken up some lead. Most of plant species had accumulated more than two toxic metals. Thus, although pollution generally restricts plant biodiversity, the behaviour of these pasture species seems to be one of tolerance towards these pollutants to the detriment of the food chain.

Key words: Ecotoxicology, polluted soils, Cu, Cd, Zn, Pb.

INTRODUCCIÓN

En bastantes localidades del Sistema Central, existen enclaves con escombreras y suelos contaminados por metales pesados, correspondientes a antiguas áreas y explotaciones mineras. Las comunidades vegetales que en ellas se asientan corresponden a formaciones herbáceas de pastos y formaciones de matorral-pasto y algunos pastos arbolados, aprovechados por ganado vacuno, ovino y por fauna silvestre. Dado que la mayoría de los metales pesados y elementos traza están incluidos en ciclos biogeoquímicos, en los cuales los dos compartimentos fundamentales son suelo y vegetación, es importante estudiarlos dada su importancia en la cadena alimentaria.

En el caso que presentamos, la escombrera originaria de la mina abandonada “Fernandito” localizada en la sierra de Guadarrama, actúa como foco potencial de contaminación por Cu, Pb, Zn y Cd (Lacal *et al.*, 1995). Estos metales pueden ser absorbidos por las plantas o perderse por una lixiviación más profunda y llegar a cursos subterráneos de agua, o por erosión, afectando cauces superficiales. La importancia de las distintas vías de transferencia de estos elementos a otros compartimentos de la red trófica, varía dependiendo del metal en cuestión, las especies vegetales presentes, o del uso que se dé al pasto (aprovechamiento por ganado in situ, utilización de las plantas para forraje o elaboración de piensos). Diversos estudios han mostrado que los animales reflejan las concentraciones de elementos tóxicos cuando pastan en suelos contaminados (Ronneau *et al.*, 1984, Morcombe *et al.*, 1994, Petersson *et al.*, 1997), se hace necesario así el control de los metales en los ecosistemas terrestres. La FAO (2000), ha establecido normativas para limitar los niveles máximos Pb y Cd, que después ha asumido la UE. Es admitido generalmente que el Cd es altamente tóxico; Cu y Pb se consideran tóxicos, aunque éste último lo sea moderadamente para las plantas y altamente para los animales; Ni, Zn y Cr incrementan la lista de los metales que causan toxicidad. Sin embargo, el conocimiento que tenemos de estas cuestiones es escaso (Hapke, 1996), especialmente el relativo a especies silvestres. En el aspecto ecotoxicológico, tampoco se dispone de mucha información sobre los pastos.

MATERIAL Y MÉTODOS

La mina fue abandonada hace unos 40 años y posee una escombrera actual de unos 3.500 m³. Los suelos de la zona están ubicados en cotas de 1180 a 1200 m y se clasifican como cambisoles húmicos y dísticos según la FAO. Dado que la mineralización principal de la mina es calcopirita, parte de las formas de Cu son debidas a su presencia como sulfuro mineral, (Encabo *et al.*, 1997). En los suelos del entorno estos autores, sólo destacaron, por elevado, el Cu, en algunos puntos el Cd., y en ocasiones contenidos mencionables de Zn.

En la capa superficial edáfica (0-20 cm.) y en 38 puntos de todo el emplazamiento y entorno de esta mina, atendiendo al carácter diferente de las escombreras y ecosistemas ubicados en cada uno de ellos, hemos realizado un muestreo de los suelos, por medio de distintas tomas al azar en cada uno de estos sistemas. También se recogieron las especies con el fin de analizarlas. Se ha realizado además, otro muestreo, de tipo transecto, desde la escombrera a pie de mina hasta los prados de cota inferior, siguiendo un gradiente topográfico de 400 metros, para el estudio de las comunidades herbáceas, con el fin de diagnosticar si la contaminación de los suelos les afectaba. En ellas se determinó la riqueza, abundancia y cobertura vegetal de especies, por medio de tres parcelas de 2 x 4 m.,

distribuidas al azar en cada uno de los sistemas mas emblemáticos del transecto (escombrera, parte superior y base de la misma, zona de aluvión de los materiales, fresneda y prados).

El contenido total del Cu, Cd, Zn, Pb y cromo de los suelos y planta se determinó por espectroscopia de emisión de plasma, tras molerlos con mortero ágata y someterlos a ataque ácido con HNO₃ y HClO₄ en proporción 4:1 para suelos y en proporción 3:1 para planta.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De las 38 muestras de suelos analizadas, los mayores niveles de Cu se encuentran en las correspondientes a los prados que pastan las vacas, pero además estos suelos poseen valores altos de otros metales. Los niveles alcanzados en los suelos correspondientes a las parcelas del transecto realizado para el inventario fitoecológico se muestran en la tabla 1. Atendiendo a los contenidos de Cu determinados por Encabo *et al.*, (1997) en las fracciones que podrían considerarse más disponibles, hemos igualmente observado que sobrepasaban ampliamente el valor límite del contenido total de Cu estipulado para suelos de pH menor de 7 según la legislación española (BOE, 1990), por lo que pueden considerarse tóxicos.

Tabla 1. Concentración media de metales en el suelo (totales en mg/Kg. y asimilables en mg /100 g.) y porcentaje de materia orgánica.

Suelos	Zn	Cu	Pb	Cr	Cd	M. O %
Escombrera	200 / 1,1	145 / 2,6	45 / 0	82	< 2	0,03
Base escombrera	175 / 1,1	228 / 3,4	40 / 0	79	7	0,94
Zona aluvión	145 / 0,8	315 / 4,7	105 / 0	99	10,5/1,3	0,94
Fresneda	150 / 3,3	791 / 58,8	95 / 1,3	82	< 2	6,70
Prado húmedo	100 / 1,7	741 / 1,7	47 / 1,1	67	11,5 / 1,1	3,69
Prado encharcado	800 / 4,2	1480 / 107	3750 / 1	111	27 / 1,4	6,45

Las muestras presentan además asociados Zn, Pb y Cd, especialmente en los suelos de los prados, en los que hay una variación notable en la concentración de estos metales. Todos los suelos presentan un pH ácido (alrededor de 5) y tienen bastante materia orgánica en relación a la que presentan las escombreras. Estos dos factores son muy importantes a la hora de estudiar la dinámica y disponibilidad de los metales pesados para las plantas, ya que para suelos agrícolas (con un pH entre 7-8) los niveles de referencia pueden ser distintos. Por eso, resulta todavía difícil encontrar niveles de referencia para los metales pesados y elementos traza a la hora de hablar de suelos contaminados. En la tabla 2 se expone una síntesis de estos valores según diversas fuentes de información. Aunque lo lógico sería hablar de los contenidos asimilables, los valores de referencia vienen siempre dados por la cantidad total del elemento en el suelo, si bien es suficientemente conocida la existencia de un equilibrio entre las fracciones disponible y no disponible.

El Cu es uno de los metales traza más abundantes y puede encontrarse en concentraciones muy altas en áreas mineras (Duffus, 1983), como se puede comprobar con los resultados obtenidos, todos ellos por encima del N.R. de Holanda y, por encima también del nivel medio (30 ppm) que Adriano (2001) menciona para los suelos, o los 34,2 consignados para suelos agrícolas de la CAM (Pérez *et al.*, 2000). El Zn es un micronutriente esencial, al igual que el Cu, y su toxicidad puede aumentar debido a la presencia de Pb y Cd en el suelo (Duffus, 1983). Los valores alcanzados para los suelos analizados están por encima de la media referida por Adriano (2001) cercana a 90 ppm, y en ocasiones sobrepasa el valor límite de 150, consignado por el BOE para nuestro país. Recientemente, López-Alonso *et al.* (2002) en un estudio realizado en diferentes áreas de Galicia, sobre la incidencia de la concentración del Cu, Zn y As de los suelos sobre un total de 438 terneros que pastaban en ellos, demostraron que los niveles de Cu y Zn se incrementaban en el hígado de forma progresiva, cuando aumentaba su nivel en los suelos, especialmente el Cu.

Tabla 2. Datos de referencias para metales pesados totales en suelos (mg./Kg. de materia seca).

Metales	Valor límite (1)	N.R. Holanda (2)	Aceptable agrícola (3)	EPA (4)
Cd	1	1	3	0,1-1
Cu	50	50	140	1-50
Ni	30	50	75	0,5-25
Pb	50	50	300	4 -61
Zn	150	200	300	40
Cr	100	100	-	50

(1) BOE (1990) para suelos de pH < 7; (2) Niveles de referencia por encima de los cuales hay contaminación demostrable; (3) valores máximos aceptables en suelos agrícolas según la UE ; (4) Valores según la Agencia de Protección Ambiental de EEUU.

El Cd se encuentra en el suelo en bajas concentraciones, entre 0,01-0,5 mg/kg., (Hapke, 1996; Albert, 1998) pero es peligroso porque muchas plantas y animales lo absorben eficazmente y lo concentran en sus tejidos, provocando toxicidad en los mismos, aunque es bastante inmóvil en la cadena trófica en comparación con otros metales. No obstante, la retención, a partir de los alimentos, por parte de los mamíferos, es baja, pero la absorción aumenta si éstos están sometidos a una dieta pobre en calcio (Albert, 1998; Adriano, 2001), como puede ser la de los herbívoros que pastan en sistemas ubicados en suelos ácidos, aquí el Cd se intercambia fácilmente, lo que lo hace disponible para las plantas. En relación al Pb, hay menos referencias bibliográficas que para los elementos anteriores, aunque en el área de los prados afectados, los valores están muy por encima de los consignados para suelos agrícolas de la CAM (Pérez *et al.*, 2000). Los suelos analizados tienen indicios de Cr, aunque tampoco hay demasiada información relativa al mismo.

Un total de 57 especies han sido inventariadas en el conjunto de las distintas parcelas ubicadas a lo largo del transecto que va desde la escombrera a pié de mina hasta 400 m. en dirección de la pendiente. Los datos globales de las comunidades vegetales ubicadas en estos sistemas se exponen en la tabla 3. Estamos pues en presencia de comunidades vegetales con una mayor cobertura en las cotas más bajas, que son también

las correspondientes a los suelos con mayores niveles de contaminación de Cu, aunque la diversidad vegetal es menor debido a la contaminación del suelo, como ya hemos comprobado (Pastor *et al.*, 2003). Son 44 las especies que se encuentran presentes en el área pastada por las vacas, de las que han sido analizadas 32, ya que el resto eran poco abundantes para el análisis (*Bromus tectorum*, *Cerastium glomeratum*, *Convolvulus arvensis*, *Daucus carota*, *Juncus acutiflorus*, *J. conglomeratus*, *J. tenageia*, *Rumex acetosa*, *Spergularia rubra*, *Silene sp* y *Petrorragia sp*). En la tabla 4 pueden verse los valores de al menos tres de los metales pesados que se encuentran en 21 de esas especies, mientras que el resto solamente tienen Cu y Zn.

Tabla 3. Resultados de los inventarios realizados en las comunidades vegetales.

ESPECIES n°	Escombrera	Base escombrera	Zona aluvión	Fresneda	Prado húmedo	Prado encharcado
GRAMÍNEAS	8	8	6	6	2	2
LEGUMINOSAS	2	2	6	7	3	2
COMPUESTAS	6	4	4	6	2	0
OTRAS	14	16	9	9	4	4
Total	30	30	25	28	11	7
Rcbrto. Vegetal	60	39	80	95	85	95
%						
ESPECIES MÁS ABUNDANTES	<i>Melilotus alba</i> (15%)	<i>A. castellana</i> (6%) <i>M. alba</i> (4%)	<i>T.campestre</i> (23%) <i>A. castellana</i> (5%) <i>P.coronopus</i> (15%)	<i>A. castellana</i> (40%) <i>Adenocarpus</i> (8%)	<i>Corrigiola</i> (30%) <i>A. castellana</i> (9%)	<i>A. castellana</i> (60%) <i>H .lanatus</i> (2%) <i>T. pratense</i> (2%)

Tabla 4. Especies analizadas que no presentan Pb, Cd ni Cr.

Especies	Cu	Zn	Especies	Cu	Zn
<i>Bromus sterilis</i>	10	127	<i>Anthyllis vulneraria</i>	18	60
<i>Taeniatherum caput-medusae</i>	7	152	<i>Trifolium campestre</i>	25	84
<i>Adenocarpus complicatus</i>	17	127	<i>Trifolium glomeratum</i>	7	32
<i>Crepis capillaris</i>	13	129	<i>Trifolium ochroleucon</i>	15	50
<i>Plantago coronopus</i>	17	84			

Los niveles de Cu en plantas se refieren solo a algunas cultivadas (Adriano, 2001) y carecemos de datos comparativos para especies de pastos. Las gramíneas analizadas parecen acumular más Cu que las leguminosas (tabla 5). De 100 a 400 ppm de Zn es considerado un rango tóxico para las plantas (Brieger *et al.*, 1992), si bien Adriano (2001) considera que las especies pratenses tienen generalmente de 10 a 60 ppm. Indiscutiblemente, la mayoría de las especies analizadas superan estos valores.

Tabla 5. Especies que presentan al menos tres metales tóxicos.

Especies	Cu	Zn	Cd	Cr	Ni	Pb
<i>Agrostis castellana</i>	4744	423	24	0	3,6	8
<i>Arrhenaterum bulbosus</i>	192	779	22,6	0	1,7	7,9
<i>Bromus hordaceus</i>	17	166	1,2	7	1,2	4
<i>Cynosurus echinatus</i>	12	56	1,1	1,7	0	7,9
<i>Koeleria caudata</i>	17	71	0	13	0,3	0
<i>Lolium multiflorum</i>	27	255	3	0	2,9	0
<i>Molineriella laevis</i>	62	180	1,8	37	4,4	0
<i>Vulpia myuros</i>	10	40	0	1,6	0,1	0
<i>Cytisus scoparius</i>	9	36	0	0	4,1	0
<i>Lathyrus angulatus</i>	18	70	0	0	2,8	0
<i>Lotus corniculatus</i>	5	52	0	0,1	0	0
<i>Ornithopus compressus</i>	8	52	0	3	0	0
<i>Trifolium arvense</i>	30	99	5,7	2,8	4,6	0
<i>Trifolium dubium</i>	13	108	2,5	0	0	0
<i>Trifolium striatum</i>	45	84	1,27	0	1,6	0
<i>Trifolium strictum</i>	79	107	15	1,3	0	0
<i>Andryala integrifolia</i>	15	102	9	0	0	3,4
<i>Bellardia trixago</i>	7	40	0	0	2,2	0
<i>Hypochoeris radicata</i>	19	112	4,1	0	2	0
<i>Plantago lanceolata</i>	126	460	18	0	0,1	0
<i>Sanguisorba minor</i>	19	49	0	0,2	0	0

De 0,03 a 0,3 ppm de Cd se considera el rango de este metal en gramíneas (Adriano, 2001), pero entre 5 y 30 se establece el rango tóxico (Brieger *et al.*, 1992), con lo que nueve de las especies analizadas poseen niveles excesivos de este elemento. Plomo solamente tienen cuatro especies, pero no podemos olvidar que las plantas que crecen en suelos contaminados por él tienden a concentrarlo, sobre todo, en su sistema radicular (Albert, 1998) y aquí se muestran únicamente los niveles de las partes aéreas. El Cr es alto también siempre que pase de trazas y desde cerca de un 1 ppm de Ni puede haber toxicidad en plantas herbáceas según algunos autores, si bien en el trabajo de Brieger *et al.* (1992) se cita un rango tóxico de 10-100 ppm.

CONCLUSIONES

Aunque la cobertura vegetal de los prados afectados por la contaminación de Cu, Zn, Pb y Cd del suelo del emplazamiento minero estudiado no resulte afectada, sí lo es la biodiversidad vegetal. Además, muchas de las especies analizadas presentan más de uno de estos elementos en sus partes aéreas con la repercusión lógica si son trasladados al ganado que de ellas se alimentan.

AGRADECIMIENTOS

Al Proyecto REN2002-02501/TECNO del MCyT.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADRIANO, D.C., 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments. *Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals*. Ed. Springer, 2ª edición.

ALBERT, L.A., 1998. *Curso Básico de Toxicología Ambiental*. Ed. UTEHA, México

BOE, 1990. Real Decreto 1310/1990 del 29 de octubre.

BRIEGER, G.; WELLS, J.R.; HUNTER, R.D., 1992. Plant and Animal Species Composition and Heavy Metal Content in Fly Ash Ecosystems. *Water Air Soil Pollution*, **63**: 87-103.

DUFFUS, J.H. 1983. *Toxicología Ambiental*. Ed. Omega, Barcelona.

ENCABO, C.; CALA, V.; GUTIERREZ-MAROTO, A., 1987. Evaluación de la dispersión de metales pesados en suelos del entorno de una mina, mediante el método de especiación secuencial química. *Boletín Geológico y Minero*, **108**: 57-68

FAO, 2000. Infections and intoxications of farm livestock associated with feed and forage. www.fao.org/es/ESN/animal/animapdf7annex-4.pdf.

HAPKE, H.J. 1996. Heavy metal transfer in the food chain to humans. *Fertilizers and Environment*. C. Rodriguez-Barrueco (ed). Kluwer Academic Publishers. pp. 431-436.

LACAL, M.; ENCABO, C.; JIMÉNEZ-BALLESTA, R.; GUTIÉRREZ-MAROTO, A., 1995. Contaminación ambiental provocada por una escombrera en Garganta de los Montes (CAM). *Actas VI Congreso de Geoquímica* pp. 5061-5065.

LÓPEZ ALONSO, M.; BENEDITO, J.L.; MIRANDA, M.; CASTILLO, C.; HERNÁNDEZ, J.; SHORE, R.F., 2002. Cattle as Biomonitor of Soil Arsenic, Copper, and Zinc Concentrations in Galicia (NW Spain). *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **43**: 103-108.

MORCOMBE, P.W.; PETERSSON, D.S.; MASTERS, H.G.; ROSS, P.J. EDWARDS, J.R., 1994. Cd concentrations in kidney of sheep and cattle in western Australia. I. Regional distribution. *Austr. J. Agric. Res.* **45**: 851-862.

PASTOR, J.; GUTIÉRREZ-MAROTO, A.; HERNÁNDEZ, A. J., 2003. Biomarcadores a nivel de una comunidad de pasto y de una población herbácea forrajera para suelos contaminados por Cu. *Anales de Biología*, **25**: 103-108.

PÉREZ, L.; MORENO, A. M^a; GONZÁLEZ, J., 2000. Valoración de la calidad de un suelo en función del contenido y disponibilidad de metales pesados. *Edafología*, **7-3**: 113-120.

RONNEAU, C.; CARA, J., 1984. Correlations of element deposition on pastures with analysis of cows' hair. *Sci. Total Environ.* **39**: 135-142.

PETERSSON, K.P.; THIERFELDER, T.; JORHEM, L.; OSKARSSON, A., 1997. Cd levels in kidneys from Swedish pigs in relation to environmental factors-temporal and spatial trends. *Sci. Total Environ.* **208**: 111-122.

WILKINSON, J.M.; HILL, J.; PHILLIPS, C.J., 2003. The accumulation of potentially-toxic metals by grazing ruminants. *Proceedings of the Nutrition Society*, **62**: 267-277.