

Metales potencialmente tóxicos en suelos urbanos de Sevilla: relaciones entre los contenidos en suelos y en herbáceas, y distribución espacial

F. MADRID, E. DÍAZ BARRIENTOS & L. MADRID

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (CSIC). Apartado 1052, 41080 Sevilla, España.

Resumen

La función de los suelos urbanos frecuentemente no es la tradicional de suelos agrícolas, sino que sobre todo es estética y recreativa. Por ello suele olvidarse que el suelo urbano tiene una influencia directa sobre la salud de los ciudadanos, o se considera poco significativa. Sin embargo, estos suelos reciben aportaciones muy significativas de contaminantes procedentes de diversas actividades humanas, y pueden introducirse en el organismo como polvo en suspensión, por contacto directo e incluso por ingestión. Es pues necesario conocer la calidad de los suelos urbanos, especialmente el contenido y disponibilidad de contaminantes. Se escogieron 154 suelos urbanos de Sevilla, 85 de ellos cubiertos por herbáceas. Los suelos se caracterizaron y se midieron los contenidos de metales potencialmente tóxicos (MPT) por digestión con agua regia (pseudo totales) y extracción con EDTA 0,05 M (fracción disponible). Igualmente se midieron los mismos metales en las herbáceas. Se observa una contaminación incipiente de los suelos en Cu, Pb y Zn, especialmente en el casco antiguo, y contenidos normales o bajos de otros MPT. En cambio, los contenidos en las herbáceas son comparables a los considerados normales. La relación entre el Cd y el Zn de las plantas y de los suelos (totales o disponibles) es muy significativa, aunque no para otros metales. El análisis multivariante confirma que globalmente no existe relación entre los metales en los suelos y las plantas. Sí existe fuerte asociación entre el Cu, Pb y Zn de los suelos y la materia orgánica. Aunque la contaminación observada es moderada, se recomienda realizar un seguimiento en algunos puntos, en especial en jardines cercanos al casco antiguo. En tales casos se recomienda enmendar los suelos de estos puntos con sustancias inocuas inmovilizadoras de metales.

Abstract

The function of urban soils is often different from the traditional use in agricultural areas, and is often of an ornamental and recreational character. For that reason is

often forgotten or disregarded as non-significant that urban soil has a direct influence on human health. However, urban soils receive significant inputs of pollutants from human activities, which can enter organisms as airborne dust, by direct contact and even through ingestion. Therefore it is necessary to check urban soil quality concerning the contents of pollutants and their availability. Urban soils of Sevilla were sampled in 154 sites, 85 of which were covered by grasses. Soils were characterized and analysed for their contents of potentially toxic metals (PTM), both by aqua regia digestion (pseudo-totals) and by extraction with 0.05 M EDTA (available fraction). Grass samples were also analysed for PTM contents. An incipient pollution with Cu, Pb and Zn is observed in the soils of some sites within the historic quarters of the city, and normal to low contents of other metals. Grass metal contents were all within the normal data in the literature for unpolluted areas. A high significance is found for the relationship between the contents of Cd and Zn in soils and grass, but no relation was found for the other metals. Multivariate analysis did not show any significant association among metal data for soils and grass, although a strong association was found among Cu, Pb, Zn and organic matter contents in the soils. Despite only a moderate pollution was observed for Cu, Pb and Zn in the soils, a periodic monitoring of the metal contents in some sites is recommended, especially in some public gardens of the historic areas. Amendment of these sites with innocuous materials with metal-immobilising power is also recommended.

Introducción

La mayoría de los suelos en áreas urbanas cumplen funciones diferentes de la tradicional en zonas rurales como medio de producción de alimentos. Son evidentes en suelos urbanos su función estética y recreativa en parques y jardines públicos y su contribución a preservar la biodiversidad. Por otra parte, en áreas urbanas el suelo tiene una influencia directa sobre la salud de los ciudadanos frecuentemente olvidada o considerada como poco significativa. Esta tendencia a minimizar la importancia de los suelos urbanos en la salud humana es, en parte, la causa de que sólo algunos países incluyan en sus normativas medioambientales límites máximos específicos en los contenidos de metales potencialmente tóxicos (MPT) para suelos de áreas residenciales y de esparcimiento, y en la mayoría de los países se establecen valores umbral o indicativos para suelos en general, sin especificar uso. Sin embargo, los suelos urbanos están expuestos a aportaciones muy significativas de contaminantes diversos procedentes del tráfico, actividades industriales, desechos, etc., y su substrato está frecuentemente mezclado con materiales antropogénicos que modifican sus propiedades (Bullock y Gregory, 1991). Debe tenerse en cuenta además que los suelos urbanos pueden introducirse en el organismo como polvo en suspensión, por contacto directo, e incluso por ingestión (De Miguel *et al.*, 1997; Mielke *et al.*, 1999). Una revisión de las implicaciones directas de los suelos contaminados en la salud humana no relacionada con la producción de alimentos ha sido dada por Abrahams (2002).

Es por tanto importante el conocimiento de las características de los suelos de las grandes ciudades, con vistas a mejorar la calidad de vida de sus habitantes. En

España se han publicado algunos estudios sobre suelos urbanos de Madrid (De Miguel *et al.*, 1998), Salamanca (Sánchez-Camazano *et al.*, 1994) y Valladolid (Sánchez-Martín *et al.*, 2000). En los últimos años hemos realizado un estudio de los suelos urbanos de Sevilla con un número limitado de muestras restringidas a algunos de los parques principales de la ciudad (Madrid *et al.*, 2002, 2004). Una generalización o comprobación de las conclusiones alcanzadas en aquel estudio precisaba un muestreo más detallado que incluyera numerosos puntos no considerados en aquellos estudios previos, como son otros parques periféricos y numerosos jardines de pequeño tamaño situados en plazas públicas del casco antiguo con abundante afluencia de visitantes o a lo largo de avenidas de tráfico intenso.

Material y métodos

Un total de 154 puntos se eligieron dentro de los límites urbanos de Sevilla. En 85 de ellos los suelos estaban cubiertos por plantas herbáceas (grama o césped). Los suelos se muestrearon a una profundidad de 0-10 cm. En parques y jardines, cada muestra se obtuvo mezclando tres sub-muestras tomadas al azar dentro de 1 m². En los bordes de avenidas y en las orillas del río, cada muestra se obtuvo mezclando tres submuestras tomadas a lo largo de unos 10 m, a una distancia máxima de 2 m de la calzada o del río. En todos los puntos cubiertos de herbáceas se tomaron muestras de éstas.

Los suelos se secaron al aire y se tamizaron a 2 mm. Una porción de cada muestra se molió hasta < 0.5 mm para digestión con agua regia. La distribución de tamaños de partícula se determinó por el método del hidrómetro (Gee y Bauder, 1986). El pH se determinó en agua (1:2.5), conductividad eléctrica en el extracto 1:5 en agua, el contenido de carbonatos (expresado en equivalente de carbonato cálcico) por el método manométrico, materia orgánica por oxidación con K₂Cr₂O₇, P disponible por extracción (1 g:20 ml) con NaHCO₃ 0.5 M a pH 8.5, y K disponible por extracción de 5 g con 50 ml de NH₄CH₃COO 1 M a pH 7 (Page *et al.*, 1982). Los MPT se extrajeron de 1 g durante una hora con 10 ml de EDTA 0.05 M (Ure *et al.*, 1993) y por digestión de 1 g de suelo con 4 ml de agua regia durante 15 minutos en horno microondas (Kingston y Haswell, 1997). La extracción con EDTA se incluyó porque se admite que da una buena estimación de la fracción disponible para las plantas (Quevauviller *et al.*, 1997; Arambarri *et al.*, 1999). La digestión con agua regia se considera adecuada para determinar los contenidos totales recuperables en suelos (Vercoutere *et al.*, 1995), de tal forma que los metales residuales no liberados por el agua regia se suponen unidos principalmente a silicatos, y se consideran poco importantes en lo que respecta a movilidad y comportamiento de dichos metales (Niskavaara *et al.*, 1997; Chen y Ma, 2001). Las cantidades extraídas por agua regia se consideran frecuentemente como “pseudo totales”, y se relacionan con el riesgo de toma directa de metales por personas y animales (Gupta *et al.*, 1996).

Las muestras de herbáceas se analizaron después de lavarlas con agua desionizada y secarlas a 70°C durante 48 horas, moliéndolas y digiriendo 0.5 g en 4 ml de HNO₃ concentrado durante 15 minutos en horno microondas (Jones y Case, 1990). Las

mezclas se filtraron a continuación por papel Whatman núm. 2 y los volúmenes se completaron hasta 50 ml.

Las concentraciones de MPT se determinaron por ICP-OES. Todos los productos químicos fueron de calidad analítica y se incluyeron blancos en cada tanda de extracciones. Se evitó el uso de materiales de acero inoxidable en todo momento y periódicamente se incluyeron materiales de referencia (CRM-600 para EDTA, CRM-141R para agua regia, y CRM-281 para digestión de plantas). Desviaciones de $\pm 10\%$ de los valores certificados se consideraron aceptables.

Resultados

Las propiedades generales de los suelos son relativamente uniformes en toda la zona que abarca el estudio. En otro estudio presentado igualmente en este mismo congreso se detallan las principales propiedades descriptivas de los suelos de Sevilla, por lo que en el presente trabajo nos centraremos en las características de los contenidos de MPT en los suelos y en su posible relación con (o efecto sobre) los contenidos de los mismos metales en las plantas herbáceas crecidas sobre dichos suelos.

La tabla 1 muestra los contenidos en diversos metales, tanto solubles en EDTA 0.05 M como extraídos por digestión con agua regia (pseudo totales), así como la razón entre las fracciones más lábiles, estimadas con EDTA, y los pseudo totales. Los metales solubles en agua regia pueden compararse con los límites establecidos en diversos países, lo que nos dará una idea de la posible contaminación. Los límites en los contenidos de MPT propuestos para Andalucía (Aguilar *et al.*, 1999) sólo se rebasan en dos casos en la tabla, el valor máximo de Pb, muy superior al límite para este metal, y el de Cu, que está en el intervalo definido por Aguilar *et al.* (1999) como de “investigación requerida” para el pH encontrado en estos suelos. El de Pb también supera el límite establecido en Euskadi para parques (Sociedad Pública de Gestión Ambiental, 2002). Los límites definidos en varios países para zonas residenciales o recreativas son ampliamente superados en Sevilla por el Cu, Pb y Zn, por ejemplo Italia, Suecia o Canadá, así como los de países que no señalan un uso específico del suelo, como Países Bajos, Eslovenia o Portugal. Otros MPT como el Cr o el Ni raras veces presentan valores moderadamente altos. Parece por tanto aconsejable un seguimiento de la contaminación (que podríamos considerar como moderada o incipiente) con Cu, Pb y Zn de los suelos urbanos en Sevilla (y posiblemente en muchas otras grandes ciudades españolas). En nuestro caso los puntos con contenidos más altos corresponden casi siempre a zonas del casco antiguo de la ciudad. Por otra parte parece también recomendable el tratamiento de estos suelos de Sevilla más expuestos a contaminación por MPT con enmiendas que lleven a la inmovilización de éstos.

Tabla 1.

	Media	Mediana	Máximo	Mínimo	Desv. típica
	/mg kg ⁻¹				
EDTA					
Ba	8.16	8.37	11.2	4.16	1.93
Cd	0.31	0.30	1.50	0	0.19
Cr	1.56	1.65	4.35	0	0.94
Cu	9.93	6.80	78.5	0.95	9.88
Fe	44.7	40.3	257	13.5	24.1
Mn	39.1	37.0	157	10.3	16.4
Ni	0.56	0.53	1.95	0.20	0.21
Pb	29.3	22.0	149	2.55	27.2
Zn	15.8	11.1	69.5	1.20	13.0
Agua regia					
Ba	119	108	315	30.8	45.7
Cd	1.30	1.17	4.67	0.50	0.57
Cr	33.5	31.5	100	11.3	9.95
Cu	53.3	38.9	365	9.32	49.2
10 ⁻⁴ Fe	2.07	2.05	2.93	1.15	0.34
Mn	453	415	1560	198	146
Ni	28.4	28.5	62.0	15.9	5.63
Pb	120	76.3	751	15.2	134
Zn	100	83.3	443	22.8	53.4
EDTA/Agua regia					
Ba	0.07	0.07	0.09	0.03	0.02
Cd	0.27	0.28	0.91	0.00	0.16
Cr	0.05	0.05	0.24	0.00	0.04
Cu	0.18	0.17	0.37	0.06	0.05
Fe	0.002	0.002	0.014	0.001	0.001
Mn	0.09	0.09	0.29	0.02	0.04
Ni	0.02	0.02	0.07	0.01	0.01
Pb	0.26	0.25	0.64	0.06	0.08
Zn	0.14	0.13	0.45	0.02	0.07

En la tabla 2 se han resumido las concentraciones de MPT encontradas en las plantas. Los valores medios son comparables a los dados por Bargagli (1998) para hierbas silvestres en zonas no contaminadas de Europa y a los considerados como normales (Greger, 1999). En la tabla 3 se muestran los coeficientes de correlación lineal encontrados entre estas concentraciones y las cantidades extraídas del suelo respectivo con EDTA o por digestión con agua regia (pseudo totales). En la tabla 3 se han incluido también las pendientes calculadas para los ejes principales reducidos (Webster, 1997). Sólo la relación entre el Cd o el Zn en las herbáceas y los

contenidos en los suelos es fuertemente significativa, aunque sin que ello dé como resultado valores altos en ninguna muestra de plantas.

Tabla 2.

MPT	Media	Mediana	Máximo	Mínimo	Desv. típica
	/mg kg ⁻¹				
Ba	19.5	17.9	62.8	3.87	11.2
Cd	0.07	0.05	0.51	0	0.08
Cr	1.27	1.09	4.19	0	0.83
Cu	12.2	11.6	24.4	6.84	3.30
Fe	196	157	591	39.7	125
Mn	51.6	47.8	125	17.2	21.5
Ni	1.38	1.22	5.22	0	0.95
Pb	0.41	0.19	2.62	0	0.55
Zn	49.0	48.0	84.1	20.2	13.5

Tabla 3.

MPT	EDTA			Agua regia		
	r (1)	P (2)	m (3)	r	P	m
Ba	0.050	n. s.	7.888	0.062	n. s.	0.016
Cd	0.326	***	0.436	0.340	***	0.170
Cr	0.022	n. s.	0.870	0.070	n. s.	0.075
Cu	0.142	n. s.	0.300	0.175	n. s.	0.059
Fe	0.034	n. s.	-3.491	0.255	**	0.037
Mn	0.002	n. s.	-1.610	0.229	*	0.220
Ni	0.141	n. s.	4.913	0.036	n. s.	0.172
Pb	0.233	*	0.020	0.203	n. s.	0.004
Zn	0.373	****	0.904	0.338	***	0.230

(1) Coeficiente de correlación.

(2) **** P<0.001; *** P<0.01; ** P<0.02; * P<0.05; n.s. no significativo (P>0.05).

(3) Pendiente del eje principal reducido (Webster, 1997).

El análisis de componentes principales (tabla 4) muestra la ausencia de relación entre los MPT en el suelo y en las plantas. Como se encontró anteriormente (Madrid *et al.*, 2004), se da una fuerte asociación entre Cu, Pb, Zn y materia orgánica en el suelo, y en este caso también el Ba. Esta conclusión concuerda con las de De Miguel *et al.* (1997). Otros metales del suelo y todos los de las plantas presentan comportamientos muy diferentes, como puede observarse en la tabla 4.

Tabla 4.

Variable	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Comunalidad
C orgánico	0.629	0.128	0.570	0.076	0.034	-0.164	0.771
Ba (a. regia)	0.663	0.511	-0.099	0.067	0.025	0.079	0.722
Cr (a. regia)	-0.022	0.920	0.225	-0.099	-0.013	0.073	0.913
Cu (a. regia)	0.921	0.089	0.047	-0.099	0.147	-0.030	0.890
Ni (a. regia)	-0.083	0.873	-0.181	-0.061	-0.077	0.021	0.811
Pb (a. regia)	0.938	-0.049	-0.016	0.023	0.095	-0.075	0.897
Zn (a. regia)	0.851	-0.073	0.241	-0.085	0.115	-0.038	0.810
Cr (EDTA)	0.185	0.053	0.020	-0.679	0.084	0.106	0.517
Cu (EDTA)	0.935	0.001	0.108	-0.049	0.046	-0.032	0.891
Ni (EDTA)	0.394	0.156	0.715	0.154	-0.095	0.238	0.781
Pb (EDTA)	0.937	-0.068	0.054	0.166	0.094	-0.081	0.929
Zn (EDTA)	0.853	-0.138	0.221	-0.094	0.160	0.075	0.836
Ba (plantas)	-0.029	0.183	-0.600	0.336	0.030	0.199	0.548
Cr (plantas)	-0.003	0.068	-0.402	-0.056	-0.155	0.775	0.795
Cu (plantas)	0.102	-0.108	0.009	0.362	0.800	0.045	0.795
Ni (plantas)	-0.142	0.053	0.231	-0.056	0.249	0.804	0.788
Pb (plantas)	0.153	-0.078	-0.031	0.779	0.171	0.013	0.667
Zn (plantas)	0.323	0.012	-0.074	-0.209	0.769	0.050	0.748
Autovalor	6.12	2.01	1.63	1.47	1.45	1.42	
% varianza	34.0	11.2	9.1	8.1	8.1	7.9	
% acumulada		45.2	54.3	62.4	70.5	78.4	

Conclusiones

Podemos concluir que existe una contaminación moderada o incipiente con Cu, Pb y Zn en los suelos de algunos puntos de Sevilla, generalmente situados dentro del casco antiguo de la ciudad. Es recomendable someter tales zonas a una vigilancia periódica de sus contenidos en estos tres metales, y su tratamiento preventivo con materiales inocuos capaces de reducir la disponibilidad de los metales, del tipo de determinados silicatos, fosfatos o carbonatos.

Referencias

- Abrahams, P. W. (2002). *The Science of the Total Environment* 291:1-32.
- Aguilar, J., Dorronsor, C., Gómez-Ariza, J. L., & Galán, E. (1999). *Los Criterios y Estándares para Declarar un Suelo Contaminado en Andalucía y la Metodología y Técnicas de Toma de Muestras y Análisis para su Investigación. Investigación y Desarrollo Medioambiental en Andalucía*. Sevilla. Pp. 45-59.

- Arambarri, I., García, R., & Millán, E. (1999). *Toxicological and Environmental Chemistry* 72:221-231.
- Bargagli, R. (1998). *Trace Elements in Terrestrial Plants: An Ecophysiological Approach to Biomonitoring and Biorecovery*. Springer-Verlag. Berlín.
- Bullock, P., & Gregory, P.J. (eds.) (1991). *Soils in the Urban Environment*. Blackwell Scientific Publications. Oxford.
- Chen, M., & Ma, L.Q. (2001). *Soil Science Society of America Journal*. 65:491-499.
- De Miguel, E., Jiménez de Grado, M., Llamas, J.F., Martín-Dorado, A., & Mazadiego, L.F. (1998). *The Science of the Total Environment* 215:113-122.
- De Miguel, E., Llamas, J.F., Chacón, E., Berg, T., Larssen, S., Roynet, O., & Vadset, M. (1997). *Atmospheric Environment* 31:2733-2740.
- Gee, G.W., & Bauder, J.W. (1986). Particle-size analysis. En: Klute, A. (ed.). *Métodos of Soil Analysis: Part 1, Physical and Mineralogical Methods*. Serie Agronomy, núm. 9, American Society of Agronomy. Madison.
- Greger, M. (1999). Metal availability and bioconcentration in plants. En: Prasad, M.N.V., & Hagemeyer, J. (eds.). *Heavy Metals Stress in Plants: From Molecules to Ecosystems*. Springer-Verlag. Berlín.
- Gupta, S.K., Vollmer, M.K., & Krebs, R. (1996). *The Science of the Total Environment* 178:11-20.
- Jones, J.B., & Case, V.W. (1990). En: Westerman, R.L. (ed.). *Soil Testing and Plant Analysis*. Soil Science Society of America. Madison.
- Kingston, H.M., & Haswell, S.J. (1997). *Microwave-enhanced Chemistry*. American Chemical Society. Washington.
- Madrid, L., Díaz-Barrientos, E., & Madrid, F. (2002). *Chemosphere* 49:1301-1308.
- Madrid, L., Díaz-Barrientos, E., Reinoso, R., & Madrid, F. (2004). *European Journal of Soil Science* 55:209-217.
- Mielke H.W., Gonzales C.R., Smith M.K., Mielke P.W. (1999). *Environmental Research* 81:117-129.
- Niskavaara, H., Reimann, C., Chekushin, V., & Kashulina, G. (1997). *Environmental Pollution* 96:261-274.
- Page, A.L., Miller, R.H. & Keeney, D.R. (eds.) (1982). *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. Serie Agronomy, núm. 9, American Society of Agronomy. Madison.
- Quevauviller, Ph., Lachica, M., Barahona, E., Rauret, G., Ure, A., Gómez, A., & Muntau, H. (1997). The certification of the EDTA-extractable contents (mass fractions) of Cd and Ni in calcareous soil by the extraction procedures given. BCR Report EUR-17555-EN, Comisión Europea. Bruselas.
- Sánchez-Camazano, Sánchez-Martín, M.J., M., & Lorenzo, L.F. (1994). *The Science of the Total Environment* 146/147:163-168.
- Sánchez-Martín, M.J., Sánchez-Camazano, M., Lorenzo, L.F. 2000. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 64, 250-257.
- Sociedad Pública de Gestión Ambiental (2002). *Investigación de la Contaminación del Suelo, Manual Práctico*. IHOBE S.A. Gobierno Vasco. Bilbao.
- Ure, A.M., Quevauvillier, Ph., Muntau, H., & Griepink, K.B. (1993). *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 51:135-151.

- Vercoutere, K., Fortunati, U., Muntau, H., Griepink, B., & Maier, E.A. (1995).
Fresenius Journal of Analytical Chemistry 352:197-202.
- Webster, R. (1997). Regression and functional relations. European Journal of Soil
Science 48:557-566.