

Extracción selectiva de Pb, Ni y Cd en un suelo no contaminado en relación con la heterogeneidad del mismo

Pb, Ni and Cd extractable contents in a non-polluted soil as related to soil heterogeneity

A. Paz González y M. T. Taboada Castro

Facultad de Ciencias. Universidad de La Coruña. A Zapateira, 15071-La Coruña.

ABSTRACT

The topsoil of an arable field was characterized as homogeneous for major element contents by X-ray fluorescence. Total concentrations of potentially toxic metals, as extractable by aqua regia digestion, showed no heavy metal accumulation. The spatial behavior of EDTA extractable Pb, Ni and Cd in this field and its dependency on soil properties (pH organic carbon content, CEC and the texture) was investigated by sampling the topsoil according to a nested grid.

Extractable Pb, Ni and Cd were characterized geostatistically and are found to be spatially dependent. Semivariograms were described reasonably well by a structure involving a small nugget component plus a spatial component that becomes independent at distances of 50 m. Block-kriged contour maps allowed to identify microrregions with significantly increased extractability.

Apparently organic matter content, CEC, silt content and pH are the most important soil parameters that regulate Pb, Ni and Cd extractability in this soil.

The number of soil composite cores required to assess a mean value with a specified confidence in analytical results was calculated.

Key Words: Geostatistics, EDTA-extractable Pb, Ni and Cd, agricultural soil, soil variability, soil sampling.

Geogaceta, 20 (5) (1996), 1120-1122
ISSN:0213683X

Introducción

Numerosos estudios han puesto en evidencia la variabilidad de las propiedades físicas así como de la composición química y mineralógica del suelo, tanto en el espacio como en el tiempo. El estudio de procesos relacionados con la calidad del suelo como el lavado, la biodisponibilidad o la especiación de elementos nutritivos y/o contaminantes puede verse condicionado por la variabilidad espacial de las propiedades del suelo. Si la heterogeneidad inherente a una variable presenta estructura espacial las técnicas de muestreo al azar pueden proporcionar estimaciones sesgadas o poco precisas.

Conforme se profundiza en el estudio de la calidad del suelo se aprecia la necesidad de detectar pequeños cambios del contenido de elementos potencialmente tóxicos, como los metales pesados, tanto en el espacio como en el tiempo. En los suelos agrícolas manejados convencionalmente los riesgos de contaminación repentina por metales pesados son mínimos. Sin embargo, estos materiales están sujetos, de forma extensiva, a contaminación difusa por fertilización, deposición atmosférica, labores agrícolas, etc. Por otra parte, hay que tener en cuenta el papel depurador de ciertos componentes del suelo como los coloides y los materiales húmicos y su uso potencial como receptor de residuos, algunos de los

cuales, como los lodos de depuradora, contienen cantidades importantes de metales.

En el caso de los metales pesados los efectos son acumulativos; para algunos elementos, y en determinados tipos de explotación, como es el caso del cobre en suelos de viña, son muy conocidos los casos en los que las concentraciones actuales superan a los niveles críticos. En general, sin embargo, la contaminación difusa origina pequeños cambios en el tiempo, más difíciles de detectar (Blume, 1992).

La variabilidad espacial puede dificultar el estudio de la acumulación y la movilidad a lo largo del tiempo. Para separar ambos efectos son necesarias muchas muestras, pero muchas investigaciones en aras de la economía, tienden a minimizar el muestreo, intentando al mismo tiempo optimizar la estimación.

Este trabajo se enmarca dentro de un estudio acerca de la caracterización de la variabilidad espacial de la composición, los elementos nutritivos y los metales no esenciales para la vegetación en un suelo agrícola. En la parcela estudiada las principales propiedades del suelo (pH, materia orgánica, CIC, textura, etc) muestran una gran variabilidad, según se ha comprobado en trabajos anteriores, en los que también se puso de manifiesto que de estos parámetros depende la distribución espacial de los elementos nutritivos; la aplicación de

técnicas geoestadísticas permitió la identificación de pequeñas unidades susceptibles de un manejo por zonas individuales (Paz *et al.*, 1995, 1996).

El objetivo principal del trabajo actual es evaluar el contenido medio de Pb, Ni, y Cd extraídos con el agente quelante EDTA, y su variabilidad en el mismo suelo, considerando que representa las fracciones potencialmente movilizables de estos tres metales no esenciales. Adicionalmente, se analiza la estructura espacial y se cartografian mediante krigado la distribución de estos elementos.

Material y métodos

Características de la parcela: La parcela estudiada se localiza en Mabegondo (La Coruña) a una altura comprendida entre 125 y 130 m. Desde tiempo inmemorial esta parcela fue cultivada y hace aproximadamente 20 años que está dedicada a la experimentación agrícola; se conocen las dosis de encalado (CO₃Ca) y fertilización (P₂O₅ y K₂O) desde 1988. La dosis de fertilizantes orgánicos e inorgánicos aplicados con anterioridad a esta fecha se desconocen.

El material de partida sobre el que se desarrolla el suelo son esquistos básicos pertenecientes al denominado "Complejo de Ordenes" los cuales aparecen profunda e intensamente alterados y convertidos en una saprolita

de colores intensos y textura fina, formándose sobre ellos un Cambisol crómico (FAO, 1994). Esta parcela muestra tanto desde el punto de vista morfológico como geológico una gran uniformidad.

Toma de muestras, métodos analíticos y tratamiento de los datos: Sobre una extensión de 1,8 Ha se han tomado inicialmente 11 muestras de suelo tomadas entre 0-20 cm de profundidad, para su análisis total por fluorescencia de rayos X y para la determinación de Pb, Ni y Cd (pseudototales) mediante un ataque con agua regia (Houba *et al.*, 1995). Posteriormente sobre 53 muestras (incluyendo las 11 anteriores) se efectuó una extracción con EDTA 0.05 M a pH 5 (relación suelo solución: 5/25; tiempo 1 hora) determinando el Pb, Ni y Cd mediante espectrometría de absorción atómica con cámara de grafito.

Se calculó la media, desviación standard y coeficiente de variación del Pb, Ni y Cd, así como la correlación entre estos metales pesados y diferentes propiedades del suelo. También se comprobó si las distribuciones de frecuencia de estos metales se ajustaban a una distribución normal.

El análisis de la variabilidad espacial se llevó a cabo mediante el programa GEO-EAS (England and Sparks, 1991) de acuerdo con las siguientes fases: 1) Modelización de un variograma para cada uno de los tres metales pesados, 2) Validación de los modelos de semivariogramas y 3) krigado, como describen Paz *et al.* (1996).

Resultados y discusión

Contenido en elementos totales y propiedades generales del suelo: Los resultados del análisis total obtenidos (Tabla 1) de las 11 muestras tomadas en la parcela, revelan que ésta presenta una gran homogeneidad de composición química de los elementos mayoritarios (Si, Al, Fe, K, Mg, Na, Ti) y que los valores obtenidos son similares a los encontrados por otros autores en suelos y materiales geológicos del área de los esquistos de Ordenes (Fernández y Macías, 1985); asimismo hay que resaltar el mayor coeficiente de variación del CaO y del P₂O₅, que podría ser indicativo de una mayor variabilidad de esos compuestos dentro de la parcela, relacionado con las enmiendas calizas y el abono fosfatado aplicados en ella.

En relación con los elementos traza objeto de este estudio, por fluorescencia de rayos X se detectó en las 11 muestras la presencia de Ni, que presentaba una distribución relativamente homogénea, sobre todo en comparación con la del Pb que resultó ser más heterogénea; no se apreciaron sin embargo trazas de Cd. Los datos preliminares de fluorescencia de rayos X para Pb, Ni y Cd se vieron confirmados por la extracción con agua regia, detectándose en las muestras estudiadas entre 5 y 2,5 ppm. de Pb, entre 10 y 20 ppm. de Ni y menos de 1 ppm. de Cd. De estos resultados se deduce que se trata de un suelo no contaminado en estos metales pesados, puesto que la

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	CaO	P ₂ O ₅	SO ₃	MnO ₂
Media	61,09	21,37	8,59	3,05	1,94	1,25	1,19	0,47	0,39	0,27	0,19
s	0,69	0,49	0,16	0,16	0,13	0,15	0,13	0,30	0,24	0,06	0,03
CV %	1,13	2,28	1,87	5,19	6,92	11,74	11,05	30,05	19,51	21,18	14,72

Tabla 1. Datos medios (%), desviación standard (s) y coeficiente de variación (CV) del contenido total en óxidos de la parcela (n=11).

Table 1. Mean values (%), standard deviation (s) and coefficient of variation (CV) for the total oxides content of the plot (n=11).

pH (H ₂ O)	pH (KCl)	C (%)	N (%)	CIC (cmol _c /Kg)	Arena %	Limo %	Arcilla %
6,01	4,15	1,77	0,21	14,17	32,4	51,5	16,1

Tabla 2. Datos medios de las propiedades generales de la parcela.

Table 2. Mean values of the general plot properties.

Variable	Máximo	Mínimo	Media	Desviación estándar	C. de variación %	Asimetría
Pb	819	193	468,4	72,8	37	0,29
Ni	51	5	17,8	8,4	47	0,96
Cd	9	1	5,4	2,0	37	0,13

Tabla 3. Resumen estadístico de las concentraciones de Pb, Ni y Cd (expresadas en ppb).

Table 3. Summary statistics for Pb, Ni and Cd concentrations (ppb).

Variable	Co	C1	Co/C1(%)	At	EM	ECM	VM	ECMS
Pb	280	30000	0,9	50	12,90	61,15	30417	1,000
Ni	2,50	70	3,5	50	0,63	6,98	72,0	1,006
Cd	0,17	4	4,2	50	0,125	1,04	4,21	1,003

Tabla 4. Parámetros del semivariograma (Co: efecto pepita; C1: meseta; Co/C1: relación entre efecto pepita y meseta; At: alcance), estadísticos de la validación cruzada (EM: media de los errores; ECM: error cuadrático medio; ECMS: error cuadrático medio estandarizado) y varianza muestral (VM).

Table 4. Semivariogram parameters (Co: nugget effect; C1: sill; Co/C1: ratio between nugget sill; At: range), cross-validation statistics (EM: mean error; ECM: mean squared error; ECMS: standardized error variance) and sample variance (VM).

concentración de los mismos queda muy por debajo de los límites legalmente aceptados, como por ejemplo los niveles de referencia establecidos por las autoridades holandesas en el Soil Clean-Up Guideline (1983), quienes consideran que por encima de 1 ppm. de Cd y 50 ppm. de Ni y Pb hay una contaminación demostrable.

En la tabla 2 se presentan los datos medios de pH, C, N, CIC y granulometría de las 53 muestras estudiadas. Es importante destacar la notable variabilidad de los siguientes parámetros: pH (H₂O) que oscila entre 5,22 y 7,05, carbono orgánico entre 0,87 y 2,49%, CIC entre 8,58 y 20,56%; los contenidos de arena, limo y arcilla son más homogéneos.

Mayor interés que el contenido total presenta la determinación de las fracciones de metales pesados más fácilmente movilizables o disponibles para la planta o las que pueden pasar a las aguas, y por lo tanto, representar un mayor potencial tóxico. En el estado actual

de conocimientos, sin embargo, no existe un acuerdo unánime sobre las técnicas de extracción específica. En el actual trabajo la extracción de Pb, Ni y Cd se llevó a cabo mediante el agente quelante EDTA, que movilizaría las fracciones solubles, adsorbida al complejo de cambio y ligada a la materia orgánica.

Pb, Ni y Cd extraídos con EDTA

En la tabla 3 se recoge información estadística referente a esos metales. Las cantidades extraídas con EDTA de los tres elementos analizados presentan una gama notable de variación, pero siempre dentro del orden de magnitud de las partes por billón. Los valores medios evidencian que los contenidos de Pb extraíbles son más de 25 veces superiores al de Ni, aunque las cantidades totales de estos elementos son del mismo orden de magnitud, lo que evidencia mayor retención de Ni; los valores medios de Cd extraíble son más bajos,

en consonancia con los contenidos totales.

Los coeficientes de variación de los tres elementos estudiados son mucho más importantes de lo que cabría inferir de la homogeneidad del material de partida. La heterogeneidad de la parcela en cuanto al Pb, Ni y Cd extraíble puede ser consecuencia tanto de la actividad antropogénica (adición de fertilizantes, tráfico de maquinaria agrícola) como de los procesos edafogénicos, ya que los principales factores de los que depende su distribución (pH, materia orgánica, capacidad de intercambio catiónico y textura) presentaban también una importante variabilidad.

Al estudiar la relación de la fracción extraída con EDTA con las propiedades generales del suelo se aprecia que Pb y Cd presentan correlaciones significativas ($P < 0,01$) con la materia orgánica, CIC y fracción limosa, mientras que no existe correlación significativa entre el Ni y los parámetros edáficos examinados. A pesar del importante rango de valores de pH (5,22 a 7,05) en la parcela estudiada no existe correlación de este parámetro con ninguno de los metales extraídos, factor del que tanto depende su solubilización.

Estos datos ponen de manifiesto que en la variabilidad de estos metales influye el método de extracción y que en el caso del Pb y Cd en EDTA estará relacionada con el papel geoquímico de la materia orgánica, la CIC y las fracciones finas.

Admitiendo un grado de confianza del 95% y un error relativo del 20% en los valores medios de las fracciones extraídas con EDTA, se necesitan 14 muestras en el caso de Cd y Pb y 21 para el Ni.

Análisis geoestadístico y mapas de krigeados

En la figura 1 se presenta el semivariograma experimental para los valores de Pb y el modelo teórico ajustado al mismo. Se aprecia que los datos experimentales aumentan inicialmente con la distancia y posteriormente fluctúan alrededor de un valor constante.

El semivariograma teórico ajustado consistió en un modelo esférico con un alcance de 50 m y efectos pepita relativamente poco importantes. En la Tabla 4 se presentan los parámetros de los semivariogramas ajustados para Pb, Ni y Cd. Conviene destacar que la escala de dependencia espacial de estos elementos es similar a la encontrada para otros (Fe, Mn, Cu, Zn, Co) en la misma parcela (Paz *et al.*, 1996). Esto sugiere la existencia de factores intrínsecos responsables de que la distancia de autocorrelación de diversas propiedades sea similar.

Para comprobar la validez de los semivariogramas experimentales se utilizó la clásica prueba de la validación cruzada, basada en los siguientes criterios estadísticos:

- 1) El error medio de los valores estimados (EM) no difiere significativamente de cero.
- 2) El error cuadrático medio de krigeados (ECM) es inferior a la varianza muestral (VM).

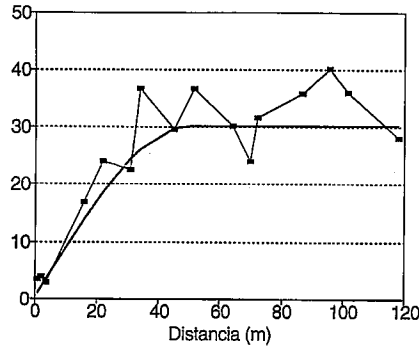


Fig. 1. Semivariograma muestral y modelo esférico para Pb (EDTA)

Fig. 1. Sample semivariogram and spherical model for Pb (EDTA)

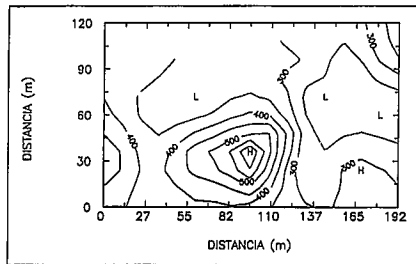


Fig. 2. Mapa de isóneas de Pb (EDTA)

Fig 2. Contour lines map for Pb (EDTA)

3) El error cuadrático medio adimensional (ECMA) es próximo a la unidad.

En la Tabla 4 se consignan los valores de estos estadísticos para Pb, Ni y Cd, lo que permite comprobar que estas variables presentan autocorrelación espacial.

Un ejemplo de los mapas de isóneas obtenidos por krigeados de las fracciones extraídas con EDTA, correspondiente al Pb, se presenta en la Figura 2. El patrón de distribución espacial muestra una zona en el área central de la parcela en la que se sitúan los valores más elevados, y, a partir de ésta, se produce una disminución con gradientes más o menos intensos hacia los bordes. El intervalo de variación de las diferentes microrregiones cartografiadas presenta una amplitud importante, apareciendo zonas con más de 700 ppb y otras con menos de 300 ppb.

En el mapa de isóneas del Cd, también se reconocen una serie de zonas con máximos y mínimos, localizadas de forma similar a las del Pb; esto está de acuerdo con la buena correlación existente entre las cantidades solubilizadas de ambos metales por el EDTA ($r_2 = 0,73$).

Finalmente la variabilidad espacial del Ni muestra un patrón de distribución diferente al de los anteriores.

Al comparar los mapas de los metales con los de las propiedades generales del suelo, obtenidos en ocasiones anteriores, se comprueba que hay un paralelismo notable entre la distribución del Pb y Cd con la materia orgánica, de modo que los máximos de estas tres variables coinciden en su localización; este paralelismo existente entre ellos es mucho

más acusado que con cualquier otro factor edáfico. Las zonas de mínimos de Pb, Ni y Cd coinciden con las áreas de mínimos de pH, a pesar de no existir correlación con ese parámetro.

Conclusiones

En una parcela agrícola, en la que previamente se había encontrado una heterogeneidad importante de las propiedades generales del suelo, se comprobó que el contenido de elementos mayoritarios era poco variable.

El contenido medio en Pb Ni y Cd extraído con el agente quelante EDTA es de 468,4; 17,8 y 5,4 ppb respectivamente. Esta fracción presenta una importante variabilidad espacial, de modo que son necesarias del orden de 15-20 muestras para evaluar los valores medios con un nivel de probabilidad del 95 % y un error relativo del 20%.

Pb, Ni y Cd, presentan dependencia espacial; se ajustaron modelos de semivariogramas con una distancia de autocorrelación similar a la de diversas propiedades del suelo y contenido en nutrientes extraíbles previamente analizadas.

Los mapas de isóneas de Pb, Ni y Cd obtenidos por krigeados ponen de manifiesto la presencia de microrregiones cartografiables y permiten comparar el modelo de organización espacial de las mismas. Al relacionar esta distribución espacial con la de las propiedades generales se pueden identificar aquellas que intervienen en los procesos geoquímicos responsables de la variabilidad.

Agradecimientos

Este trabajo se efectuó en el marco del proyecto de investigación XUGA 29101B93, financiado por la Xunta de Galicia.

Referencias

BLUME, H. P. 1992. *Handbuch des Bodenschutzes*. Ecomed (Ed.). 794 pp.
 ENGLAND A., SPARKS, A., 1991. *GEO-EAS. US-EPA*. 60018-91008. Las Vegas. USA.
 FAO-UNESCO, 1994. *Wageningen/Roma*. 161 pp.
 FERNANDEZ, M. J., MACIAS, F. 1985. *Cuad. Lab. Xeol. de Laxe*, 9:469-499.
 HOUBA, V. J. G., VAN DER LEE, J., NOVOZAMSKY, I. 1995. Wageningen Agricultural University. Department of Soil Science and Plant Nutrition. *Wageningen. The Netherlands*. 217 pp+ 45 Apéndice.
 PAZ, A., GOMEZ, M. J., TABOADA, M. T. 1995. *IX Encontro Galego-Portugués de Química*. Química Agraria y Alimentaria. Lugo.
 PAZ, A., TABOADA, M. T., GOMEZ, M. J. 1996. *Com. in Soil Sci. and Plant Analysis*. Vol. 27, Nº 3-4: 479-503
 SOIL CLEAN-UP GUIDELINE (en holandés). 1983. *Staatsuitgeverij, The Hague*.