

Elementos trazadores de procesos urbanos: el caso de la plata

Chemical elements as tracers of urban processes: Silver as a case study

M. Jiménez de Grado, E. de Miguel, J.F. Llamas, M. Jiménez Álvarez y L.F. Mazadiego

Grupo de Geoquímica Ambiental, E.T.S.I. Minas Madrid - Ríos Rosas 21 - 28003 Madrid

ABSTRACT

As part of a wider effort to characterise the origin and pattern of distribution of trace elements in urban environments, a sampling campaign of soils, sewage sludge from municipal waste water treatment plants, and composted sludge, was carried out between 1994 and 1996. All the samples were oven dried, acid digested and analysed by ICP-AES. The information thus gathered strongly suggests that the two main sources of trace elements in urban soils are the deposition of atmospheric particles generated from traffic (and, to a lesser extent, from other urban sources), and the application of composted sewage sludge. Ag proved to be an excellent tracer of the latter process, since sewage sludge is the only significant urban source of this element. Furthermore, the difference in Ag concentration between soils with and without compost application is from 5 µg/g for the former to below 1 µg/g for the latter.

Key Words: soil, urban, Ag, trace elements, compost, sludge

Geogaceta, 21 (1997), 147-150
ISSN: 0213683X

Introducción

Según la Comisión Mundial para el Medioambiente y el Desarrollo (WCED) una persona de cada diez vivía en una ciudad de un millón o más de habitantes en el año 1980; para finales de siglo dicha Comisión predice que la mitad de la población mundial vivirá en ciudades (WCED, 1987). Los ambientes urbanos se han convertido, por lo tanto, en el ecosistema donde se desenvuelve mayoritariamente el ser humano, lo cual justifica el interés por comprender y modelizar su comportamiento geoquímico.

De forma similar a los procesos geoquímicos globales, los elementos traza son introducidos en el subsistema urbano desde el exterior, sufren modificaciones dentro del mismo y son finalmente acumulados dentro de la ciudad o acaban siendo expulsados de la misma. Estos "ciclos" geoquímicos urbanos pueden ser trazados mediante elementos químicos característicos, que permiten revelar el origen del ciclo y los fenómenos de transporte asociados a éste.

Los resultados que aquí se presentan corresponden a las campañas de investigación de suelos, lodos de depuración de aguas residuales y materiales compostados derivados de éstos, reali-

zadas en la ciudad de Madrid entre los años 1994 y 1996. Aunque no de manera directa, la discusión de los resultados hace uso, también, de los datos adquiridos desde 1989 en sucesivos estudios de los suelos de la provincia de Madrid y del aerosol atmosférico de su Capital (Jiménez de Grado, 1996; De Miguel, 1995; De Miguel *et al.*, 1991).

Campañas de muestreo

La toma de muestras de suelos tuvo lugar durante el mes de julio de 1994 y se extendió a las zonas verdes, solares y descampados incluidos en el área delimitada por el Paseo de la Castellana y la M-40, de una extensión aproximada de 65 km². Esta superficie, que engloba los distritos de Chamartín, Ciudad Lineal, Salamanca, Retiro, Moratalaz, Vallecas y San Blas, supone más de la tercera parte del total de la ciudad y se consideró representativa de la heterogeneidad existente en el conjunto de la misma. No existen en la zona de estudio actividades industriales de importancia.

Las muestras de lodos fueron recogidas en el primer trimestre del año 1996 en la estación depuradora de "La China", que trata el mayor porcentaje de las aguas residuales de la ciudad de Madrid, mientras que las de "compost"

proceden de las eras de "compostaje" de la empresas Sufisa y Fertimar. La primera de ellas recoge y procesa los lodos de seis de las siete estaciones depuradoras del Ayuntamiento de Madrid, con objeto de fabricar abonos, mientras que la segunda (principal suministradora de dicho Ayuntamiento), comercializa fertilizantes constituidos por lodos de todas las estaciones depuradoras de la Comunidad de Madrid, estiércol animal, astillas vegetales y aditivos diversos.

Materiales y métodos

Las muestras de suelo se definieron como compuestas por cinco incrementos muestrales, dispuestos según el centro y los extremos de los brazos de una cruz griega de diez metros, y tomados de los 20 primeros centímetros de suelo con un tomamuestras tipo Auger. Cada muestra compuesta se transportó al laboratorio en una bolsa de plástico con autocierre estanco y, una vez en él, fue secada a 45 °C durante 72 horas, antes de ser sometida a homogeneización y cuarteo. La mitad de la muestra, ya seca, se almacenó para eventuales comprobaciones.

Las muestras se cribaron con mallas plásticas con 100 micras de luz. De la fracción resultante, se tomó medio gra-

Elem.	Media	Mediana	Tr. mean	Desv. est.	Err. est.	Mín.	Máx.
Ag	3.6	3.3	3.2	3.35	0.45	0.2	20.6
Al	75428	73700	74662	11065	1492	58400	105000
Ba	369	361	363	63.6	8.5	292	711
Be	3.5	3.4	3.5	0.66	0.08	2	5.7
Ca	29695	29000	29209	12913	1741	7695	63700
Co	6.4	6.1	6.3	1.01	0.13	5.2	12.1
Cr	74.7	62.3	71.1	54.06	7.29	10.4	211
Cu	71.7	70.8	70	37.27	5.03	17.9	194
Fe	23078	22100	22905	3593	485	17100	32150
K	26793	26300	26751	2528	341	21200	32500
La	43.1	43.4	43.1	6.28	0.84	28.8	58.1
Mg	7726	6695	7134	3620	488	4830	28600
Mn	437	420	422	118.1	15.9	323	1150
Na	11942	12000	11936	1736	234	8470	16300
Nb	15.5	15.6	15.5	2.81	0.37	9.5	22.2
Ni	14.1	14.4	14	4.27	0.57	6.2	23.7
P	2439	2520	2415	1124	152	603	4780
Pb	161	150	157	82.3	11.1	31	463
Rb	411	421	413	79.8	10.8	213	560
Sc	8	8.1	7.9	1.29	0.17	5.74	11.9
Sr	117	121	117	33.5	4.5	57	180
Ti	2135	2190	2138	318.7	43	1535	2745
V	30.3	30	30	3.48	0.47	25	48
Y	23.6	23	23.5	3.61	0.48	17.8	31.8
Zn	210	205	204	92.7	12.5	81	514

Tabla 1.- Estadísticos descriptivos de los resultados de los análisis de suelo (µg/g, materia seca). "Trimmed mean" (Tr. mean) calculada con el 90% de los valores centrales. Error estándar de la media (Err. est.) calculado como Desv. est./n° observaciones
 Table 1.- Descriptive statistics for the results of soil analyses (µg/g, dry weight). "Trimmed mean" (Tr. mean) computed with 90% central values. Standard error of the mean (Err. est.) computed as Desv. est./n° observations.

mo de material, que fue sometido a una digestión ácida fuerte con HNO₃, HClO₄ y HF en reactores de teflón, a una temperatura aproximada de 150 °C, hasta llegar a sequedad. El residuo se redisolvió con HCl y agua Millipore, y se transfirió a matraces de polipropileno, estando las muestras, así tratadas, dispuestas para su análisis.

Por su parte, las 12 muestras de lodo se recogieron directamente del tambor de los filtros de la estación depuradora a intervalos de 30 minutos, mientras que las 32 de "compost" proceden de pilas de almacenamiento. En ambos casos, se tomaron dos muestras de distinto tamaño (1:4 en masa, aproximadamente) en cada estación o momento de muestreo, a fin de evaluar la influencia de la masa en la varianza del resultado final. Los procesos de preparación física y química de las muestras son prácticamente idénticos a los expuestos para el caso de los suelos, si bien la temperatura de secado fue superior (105 °C) y se eliminó la fase de cribado.

Los análisis se realizaron mediante ICP - AES en los laboratorios del Instituto Tecnológico y GeoMinero de España, determinándose las concentraciones de los siguientes elementos: Ag, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, La, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pb, Sb, Sc, Ti, V, W, Y, Zn, Rb y Sr (estos dos últimos por AAS), Al, Ca, Fe, K, Mg y Na.

Con el objetivo de controlar la contribución de los procesos de preparación y análisis a la varianza del resultado final, se procedió a la duplicación, en el laboratorio, de un 20 % de las muestras elegidas aleatoriamente. Exceptuando los casos de Ag, Be y Cr, todas las variables presentaron desviaciones típicas relativas inferiores al 10 %, con un valor medio de 5,8 %.

Interpretación y discusión de resultados

A partir de las concentraciones químicas elementales determinadas para las 65 muestras de suelos (incluyendo duplicaciones), se calcularon los esta-

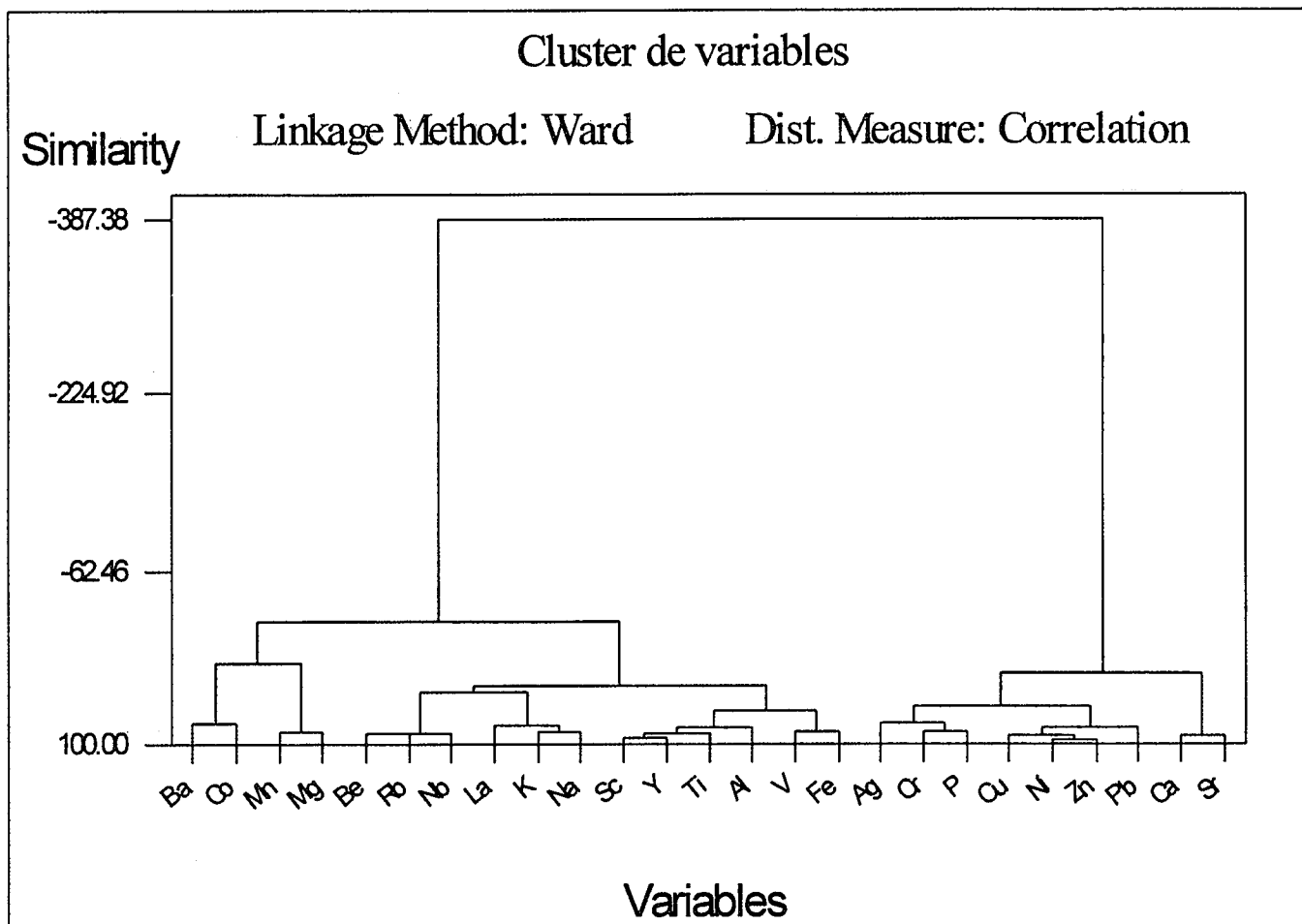


Fig. 1.- Análisis de agrupamiento de variables.
 Figure 1.- Cluster analysis of variables.

dísticos univariantes de centramiento y dispersión correspondientes a cada variable (Tab. 1). Los elementos Cd, As, Mo, Sb y W fueron excluidos del tratamiento estadístico por presentar, el primero, más de un 50 % de sus determinaciones por debajo del límite de detección del método, y la totalidad, los otros cuatro.

Mientras que las concentraciones de Al, Ba, Be, Co, Fe, K, La, Na, Nb, Sc, Ti, V e Y se mantienen dentro de unos estrechos márgenes en los suelos investigados, las elevadas desviaciones típicas relativas correspondientes a los elementos Cr (0,72), Cu (0,51), P(0,46), Pb(0,51), Zn (0,44) y, especialmente, Ag (0,93) indican una fuerte heterogeneidad espacial en la intensidad de sus fuentes, lo cual sugiere que éstas son de naturaleza antrópica.

Los resultados de los análisis de agrupamiento (Fig. 1) y factorial (Tab. 2) confirman la existencia de dos orígenes diferenciados de elementos traza en los suelos urbanos investigados. Los elementos mayoritarios (a excepción de Ca y Mg) junto con Be, La, Nb, Sc, Sr, Ti e Y provienen de la matriz natural del suelo. Por el contrario, los elementos Ag, Ba, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn se incorporan a los suelos urbanos, bien por deposición directa de vertidos y/o aditivos, bien por sedimentación de partículas del aerosol urbano. En ambos casos, las fuentes originales son claramente antrópicas, fundamentalmente tráfico, corrosión de estructuras metálicas, vertidos incontrolados de residuos y, como se discute más adelante, riego con aguas residuales y adición de "compost" procedente de lodos de depuradoras.

Los elementos Co, Mn y V integran un tercer grupo menos diferenciado que, con gran probabilidad, está asociado a procesos de combustión y que, seguramente, refleja la influencia que sobre las concentraciones de base naturales tiene la deposición de cenizas de sistemas de calefacción. Otro caso particular lo constituyen Ca y Mg, a cuyos contenidos originales se superponen los provenientes de las partículas de cemento. Estas hipótesis han sido contrastadas en diversos ambientes urbanos (De Miguel, 1995; Fergusson, 1990).

La influencia antrópica sobre la composición de los suelos de la ciudad se traduce en diferencias significativas respecto al contenido en elementos traza de los distintos terrenos estudiados. Un análisis de agrupamiento de los re-

sultados analíticos correspondientes a las estaciones de muestreo de suelos (Fig. 2) pone de manifiesto la existencia de dos asociaciones claramente definidas: el grupo 3, que representaría los suelos poco alterados por la actividad urbana, y caracterizados por concentraciones bajas de los elementos Ag, Cr, Cu, P, Pb y Zn; y el conjunto de los grupos 1 y 2, con contenidos elevados de dichos elementos, y que agrupa a los suelos con fuerte influencia antrópica. La diferenciación entre los grupos 1 y 2, terrenos típicamente urbanos, parece reflejar la distinta intensidad de alteración de los mismos.

Es significativo que todas las estaciones de muestreo de los grupos 1 y 2 (suelos "alterados"), y sólo tres del grupo 3 (suelo "sin alterar"), están situadas en terrenos que han sido modificados por la adición de abonos, fertilizantes o materiales similares. De igual relevancia es el hecho de que todas las muestras de suelos "sin alterar" presentan concentraciones de plata inferiores al límite de detección del método empleado (1 µg/g), mientras que los contenidos medios de este elemento en los dos grupos de suelos alterados son, respectivamente 4.5 µg/g y 5.2 µg/g, con valores máximos de hasta 20 µg/g.

Esta información parece indicar, por una parte, que una de las fuentes principales de elementos traza en los suelos urbanos son los compuestos que se añaden como base de la cubierta vegetal y/o como aditivos fertilizantes; y, por otra, que el mejor trazador de la intensidad de este fenómeno es la concentración en el terreno del elemento Ag. El único aditivo que podría explicar un incremento sustancial de las concentraciones de elementos traza en los suelos a los que se incorpora es el "compost" preparado a partir de los lodos de depuración de aguas residuales. Su hipotético uso en la ciudad de Madrid fue confirmado por el Departamento de Parques y Jardines de su Ayuntamiento.

La presencia de Ag en las aguas residuales urbanas tratadas por las estaciones depuradoras tendría su origen en los vertidos procedentes de actividades sanitarias (aleaciones dentales y placas radiográficas, entre otros) e industriales (fotografía, baterías de alta capacidad de Ag-Zn y Ag-Cd, etc.) diversas que utilizan compuestos de este metal.

En efecto, el contenido medio de Ag en las muestras de lodos tomadas de la estación depuradora municipal "La

Elem.	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Comunalidad
Y	0,857	-----	-----	0,871
Al	0,833	-----	-----	0,735
Ca	-0,806	-----	-----	0,720
Sc	0,755	-----	0,520	0,879
Sr	-0,752	-----	-----	0,626
La	0,715	-----	-----	0,570
Ti	0,711	-----	0,439	0,722
K	0,709	0,437	-----	0,730
Fe	0,708	-----	0,505	0,821
Na	0,689	-----	-----	0,609
Be	0,646	-----	-----	0,646
Nb	0,575	-----	0,537	0,761
Rb	0,490	0,463	0,412	0,624
Ni	-----	-0,919	-----	0,913
Zn	-----	-0,881	-----	0,850
Cu	-----	-0,839	-----	0,784
P	-0,435	-0,778	-----	0,822
Pb	-----	-0,728	-----	0,637
Ba	-----	-0,671	-----	0,508
Cr	-0,403	-0,629	-----	0,594
Ag	-----	-0,540	-----	0,372
Mn	-----	-----	0,844	0,773
V	0,427	-----	0,792	0,841
Mg	-----	-----	0,729	0,706
Co	-----	-0,470	0,698	0,714
Var.	7,6602	6,2983	3,8701	17,8286
(%) Var. expl.	30,6	25,2	15,5	71,3

Tabla 2.- Análisis factorial (los coeficientes inferiores a |0,4| no han sido incluidos). Factores ordenados y rotados ("varimax").

Table 2.- Factor Analysis (coefficients below |0,4| are not shown). Sorted and rotated factors ("varimax").

China" es de 43 µg/g, lo que parece confirmar que existe un proceso significativo de concentración de este metal en la ciudad, y de incorporación del mismo a sus aguas residuales. La representatividad de los análisis mencionados, sin embargo, puede ser limitada, ya que todas las medidas corresponden al mismo gestor de una sola estación depuradora. Para validar la interpretación expuesta, se tomaron muestras en las instalaciones de la empresa Sufisa, la cual recoge y mezcla lodos durante todo el año, por lo que la concentración media de 66 µg/g de Ag que resulta de estos análisis sí puede considerarse una estimación robusta. Lo mismo cabe decir del valor medio de 59 µg/g de Ag calculado para el material comercializado por la empresa Fertimar.

El aumento de concentración de Ag, y del resto de elementos traza, en el "compost" frente a los lodos es debido a la pérdida de masa que tiene lugar durante la fermentación que sufren estos últimos en el proceso de "compostaje". Por el contrario, la utilización de aditivos en la preparación del material elaborado por Fertimar tiene un efecto opuesto, de dilución, que explica la aparición de valores medios inferiores a los del "compost" de Sufisa.

Si bien la Ag se revela como el mejor trazador del "compost" (puesto que es la

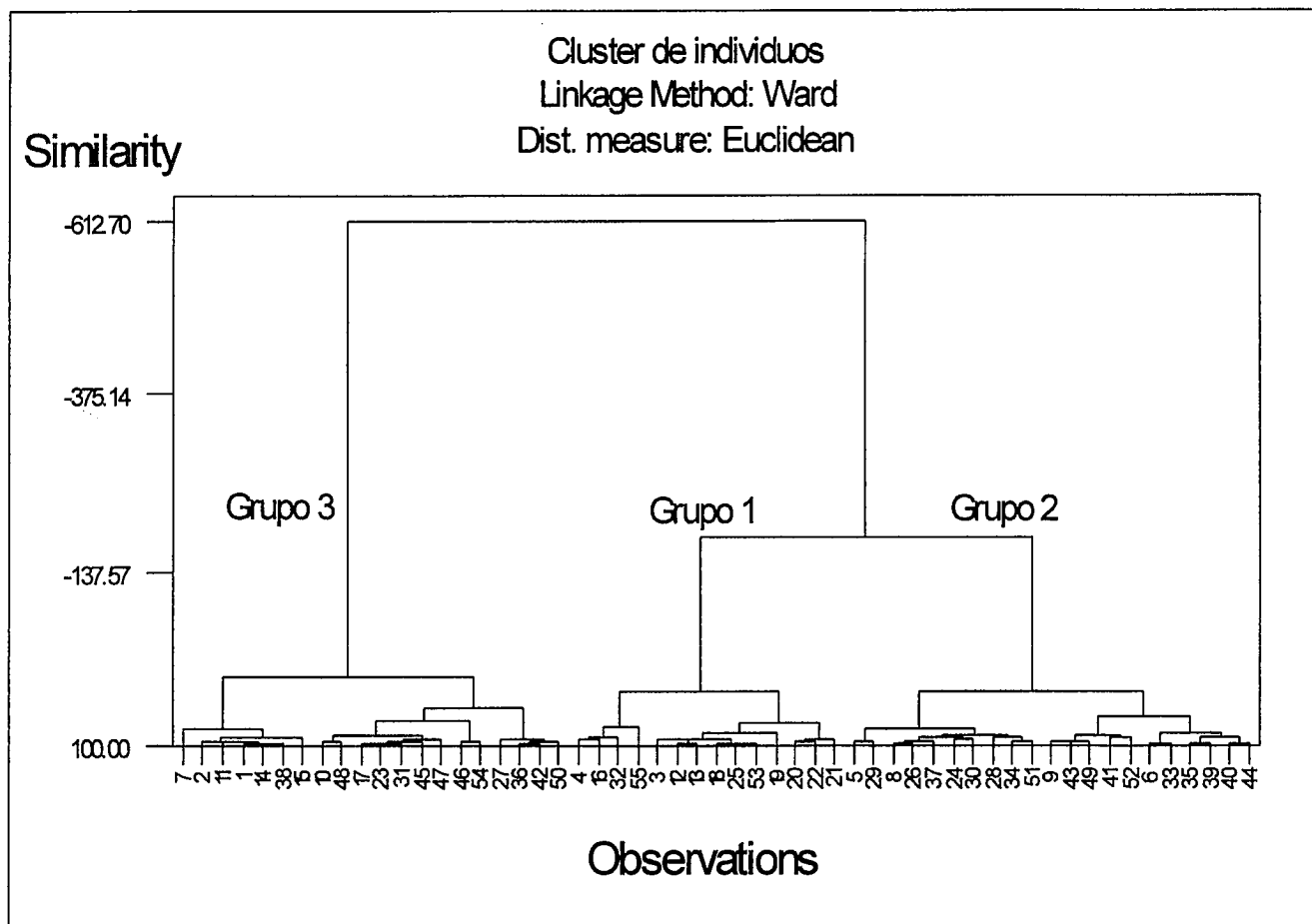


Fig. 2.- Análisis de agrupamiento de las estaciones de muestreo de suelos.

Fig. 2.- Cluster analysis of the set of soil sampling stations.

única fuente significativa de dicho metal en ambientes urbanos), la utilización de éste también aporta cantidades muy notables de los elementos traza típicamente antrópicos: Cu, Pb y Zn (De Miguel, 1995; Fergusson, 1990).

La incorporación al suelo de partículas generadas por el tráfico de automóviles supone la otra fuente principal de estos elementos. Así, los niveles de Pb en los suelos urbanos sin adición de "compost" son, como media, cinco veces superiores al nivel de base de los suelos naturales del sureste de la provincia de Madrid, mientras que las concentraciones de Cu y Zn duplican, al menos, a las de los terrenos alejados de la ciudad (Jiménez de Grado *et al.*, 1996).

La influencia del tráfico también puede ser puesta de manifiesto en los suelos urbanos con adición de "compost" si, después de hallar los residuales de la regresión de sus concentraciones frente a la de Ag, se realiza una nueva regresión de dichos residuales frente a la variable "Intensidad Media Diaria" (I.M.D.) de tráfico en la vía de circulación adyacente a cada estación de muestreo.

Conclusiones

Dentro del ciclo urbano de los elementos traza, dos procesos contribuyen de forma especialmente significativa a su concentración en los suelos de la ciudad: la adición de "compost" preparado a partir de lodos de depuradoras y la deposición de partículas atmosféricas urbanas. El segundo mecanismo es fácilmente observable en los terrenos que no han sido tratados con "compost", e, incluso en los que sí lo han sido, la influencia del tráfico es manifiesta cuando se descuenta, mediante tratamientos estadísticos, la contribución del "compost".

La Ag es un excelente trazador del factor "compost", ya que sólo como parte de él se incorpora a los suelos urbanos, y marca uno de los caminos geoquímicos de los elementos traza en la ciudad: aguas residuales - lodos de depuradoras - "compost" - suelo.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a los responsables de la estación depuradora de aguas residuales "La

China" y de las empresas Sufisa y Fertimar, así como al Departamento de Parques y Jardines del Ayuntamiento de Madrid, por la autorización para recoger muestras y la ayuda prestada.

Referencias

De Miguel, E. (1995): *Tesis Doctoral*, Universidad Politécnica de Madrid. 308 p.
 De Miguel, E., Llamas, J.F., Chacón, E., Pérez, M. y Gómez, F. (1991): *Informe Técnico*. Instituto Tecnológico Geo Minero de España, MINER. 117 p.
 Jiménez de Grado, M., de Miguel, E., Llamas, J.F., Chacón, E., Mazadiago, L.F., Jiménez Álvarez, M. y del Barrio, S. (1996): *Suelos contaminados*. Instituto Tecnológico Geo Minero de España, Ministerio de Medioambiente: 21-25.
 Fergusson, J.E. (1990): *The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*. Pergamon Press, Estados Unidos. 614 p.
 World Commission on Environment and Development (1987): *Our Common Future*. Oxford University Press. 400 p.