

EFFECTO DE LA APLICACIÓN DE ZEOLITAS Y OTROS MATERIALES INORGÁNICOS EN LA DISPONIBILIDAD DE ELEMENTOS TRAZA EN PRESENCIA DE HERBICIDAS

A.S. ROMERO, F. MADRID, E. MORILLO, L. MADRID Y C. MAQUEDA

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (CSIC). Apdo 1052. 41080 Sevilla (Spain).

INTRODUCCIÓN

Los suelos urbanos reciben cantidades importantes de distintos contaminantes provenientes del tráfico, industrias etc. Estos contaminantes modifican las propiedades de los suelos y pueden incrementar el contenido de elementos potencialmente tóxicos. Entre estos elementos, Pb, Cu y Zn son algunos de los más representativos que pueden encontrarse en suelos urbanos. Estos elementos presentes en el horizonte superficial de zonas verdes pueden ser tóxicos para la salud humana mediante ingestión de la materia suspendida o bien por inhalación. La importancia de la contaminación de los suelos por elementos traza depende más de la proporción de sus formas disponibles que de su contenido total.

La adición de enmiendas al suelo es una técnica muy adecuada para reducir la disponibilidad de los elementos traza y consecuentemente decrecer el riesgo para la salud humana. Las enmiendas orgánicas pueden contribuir a la inmovilización de los metales a través de la formación de complejos estables con los grupos OH o COOH en las superficies sólidas de los polímeros orgánicos. Sin embargo las enmiendas orgánicas pueden originar movilización de los metales si los complejos formados son más solubles que el inicial estado del metal (Madrid, 1999). La materia orgánica a menudo tiene componentes solubles que son altamente reactivos y forman complejos solubles con los metales. Consecuentemente con lo anterior, minerales de la arcilla y otros materiales inorgánicos tales como fosfatos han sido utilizados para inmovilizar fundamentalmente Pb (Raicevic et al., 2005). Zeolitas también han sido empleadas para inmovilizar algunos metales en suelos agrícolas (Castaldi et al., 2005).

Por otro lado la adición de plaguicidas y más concretamente de herbicidas es una práctica muy normal en los parques y en general en zonas verdes de las ciudades, sin embargo existen muy pocos trabajos en los que se estudien los fenómenos que pueden tener lugar cuando los plaguicidas interaccionan con los metales (Morillo et al.,

1997; Maqueda et al., 2002) y cómo pueden afectar al comportamiento de las enmiendas en la inmovilización de metales.

En el presente trabajo se estudia el efecto de la adición de cuatro materiales inorgánicos en la disponibilidad de Pb, Cu, y Zn en un suelo urbano de la ciudad de Sevilla moderadamente contaminado, tanto en presencia como en ausencia de dos herbicidas. El estudio se realizó en experimentos *in vitro*.

MATERIALES Y MÉTODOS

Suelo. Se utilizó un suelo urbano de la ciudad de Sevilla (Parque de Miraflores) con contenido moderadamente alto de plomo, cobre y cinc (Tabla 1). El suelo fue tomado del horizonte superficial a una profundidad de 0-10 cm, se secó a temperatura ambiente y se tamizó por un tamiz de 2 mm.

Enmiendas. Una zeolita ácida (ZA) y otra sódica (ZS) fueron utilizadas. Estas zeolitas son de tipo-Y y fueron suministradas por Zeolyst International (Holanda) y denominadas CBV100 y CBV 400 respectivamente.

También se ha usado Eslovaquita (SL), un material desarrollado recientemente como adsorbente de metales pesados y formado por una mezcla de diversos materiales como dolomita, diatomita, esmectita, zeolita etc. Este material fue suministrado por Ipres (República Eslovaca). Fosfato cálcico (AP) suministrado por Panreac fue otro de los materiales utilizados.

Herbicidas. Simazina (SI) y Glifosato (GL) fueron los herbicidas empleados.

Experiencias en macetas. Al suelo previamente tamizado se le aplicaron los 4 materiales inorgánicos en la proporción del 5 % en peso en unas macetas de 0.5 L de capacidad. Un tratamiento control (CO) en ausencia de las enmiendas fue también preparado. Las mismas experiencias fueron realizadas en presencia de los herbicidas glifosato (GL) y simazina (SI) independientemente. Las cantidades de herbicidas aplicadas fueron de 0.6 mg y 0.8 mg por maceta para GL y SI respectiva-

Arena g kg ⁻¹	Limo g kg ⁻¹	Arcilla g kg ⁻¹	pH	MO g kg ⁻¹	CaCO ₃ g kg ⁻¹	AEDT-Cu mg kg ⁻¹	AEDT-Zn mg kg ⁻¹	AEDT-Pb mg kg ⁻¹	AR-Cu mg kg ⁻¹	AR-Zn mg kg ⁻¹	AR-Pb mg kg ⁻¹
424	299	277	8,43	40,2	195	26,7	15,8	108	78	130	340

*MO: Materia orgánica; AR: Extracción con agua regia

Tabla 1: Algunas características y contenido de metales del suelo urbano usado (media de tres replicados)

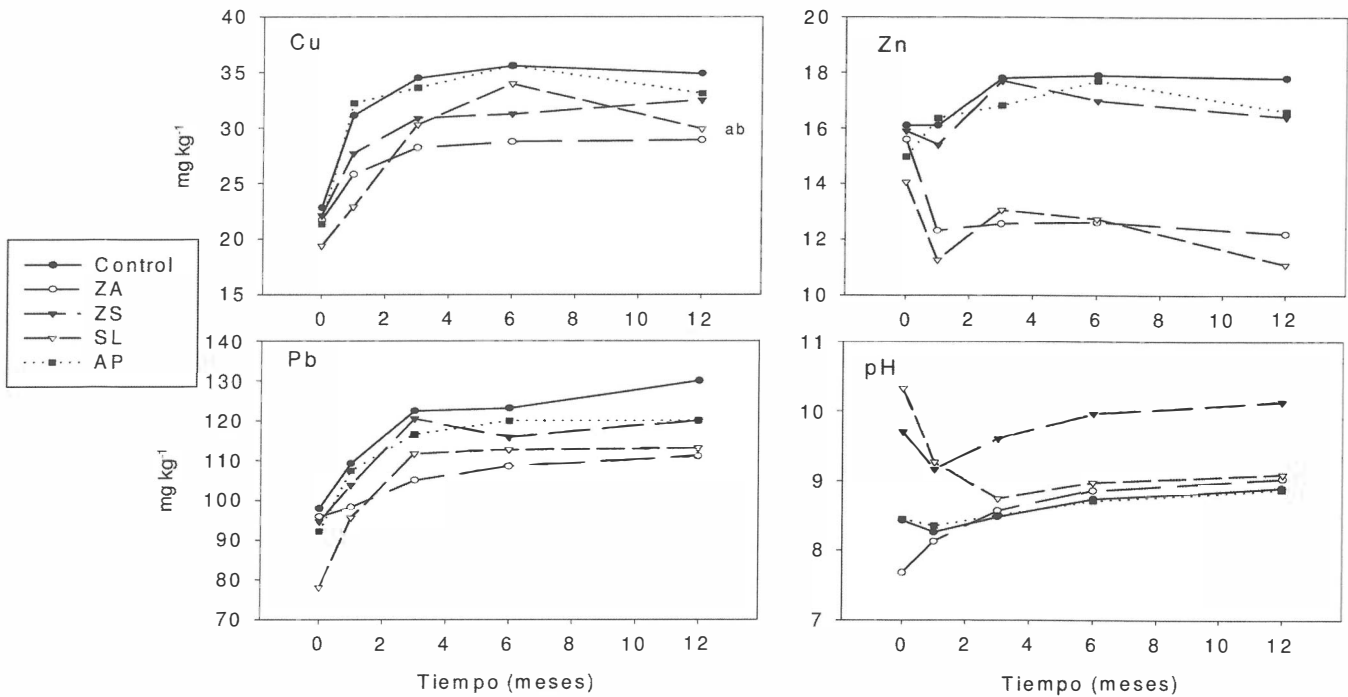


Figura 1: Concentración de metales extraíbles con AEDT en los tratamientos en ausencia de herbicida.

mente. Éstas son las dosis normales de estos herbicidas utilizadas en el suelo. Se prepararon otros dos tratamientos control, sin adición de enmiendas y en presencia de los herbicidas. Las diferentes mezclas fueron incubadas en las macetas a temperatura ambiente (21±1 °C) durante 1 año manteniendo constante la humedad al 48 %. Cada tratamiento fue realizado por triplicado. Los metales extraídos con AEDT y el pH fueron determinados justo recién hecha la mezcla y después de 1, 3, 6 y 12 meses. El contenido de los herbicidas fue también medido periódicamente.

Contenido de metales en el suelo. Los extractos de AEDT se obtuvieron agitando los suelos con solución de

AEDT 0,05 M a pH 7 (Ure et al., 1993). El contenido de los metales se determinó mediante absorción atómica.

El contenido pseudo_total de los elementos se llevó a cabo mediante digestión con agua regia. La concentración de los elementos se midió en un espectrómetro de plasma de acoplamiento inducido con detector óptico. La extracción con AEDT es considerada una buena estimación de los metales disponibles para las plantas (Quevauviller et al., 1997) y los metales disueltos con agua regia son considerados una medida del riesgo directo de la toma del suelo por los niños (Gupta et al., 1996).

Otras determinaciones. El pH se determinó en un extracto suelo-agua (1: 2,5). La materia orgánica se determi-

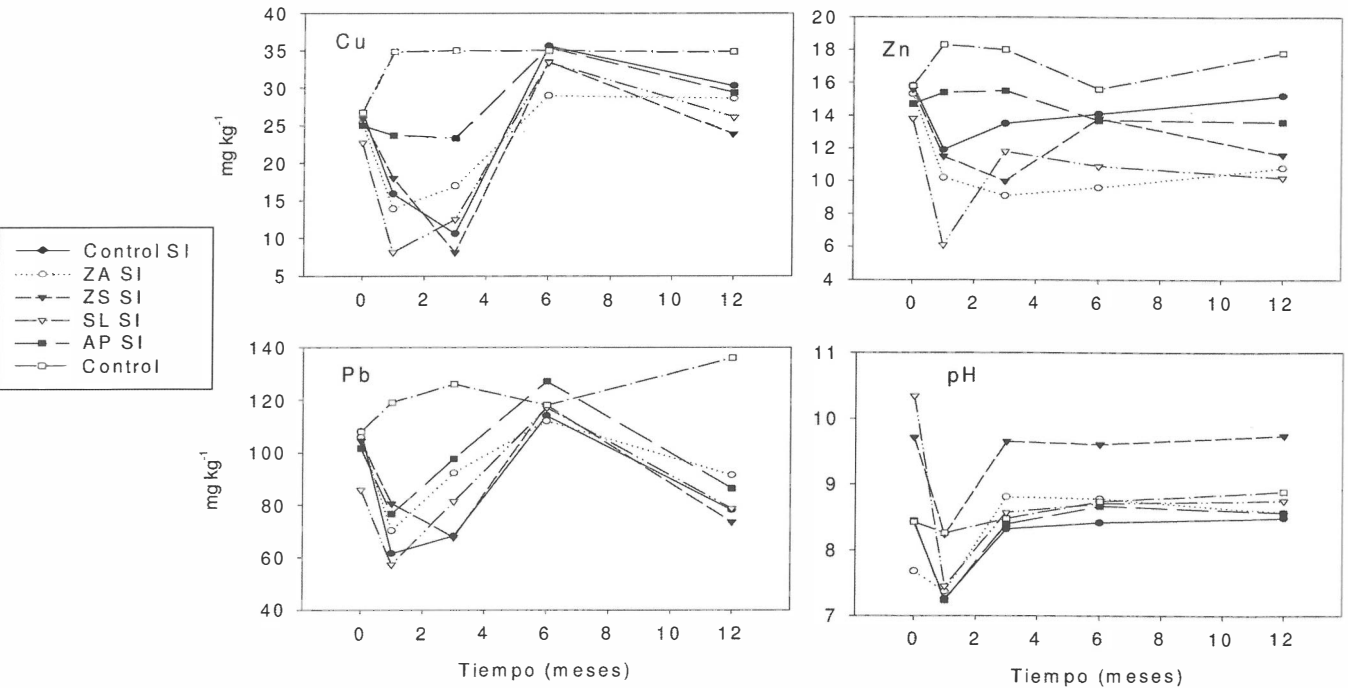


Figura 2: Concentración de metales extraíbles con AEDT en los tratamientos en presencia de Simazina y en el control

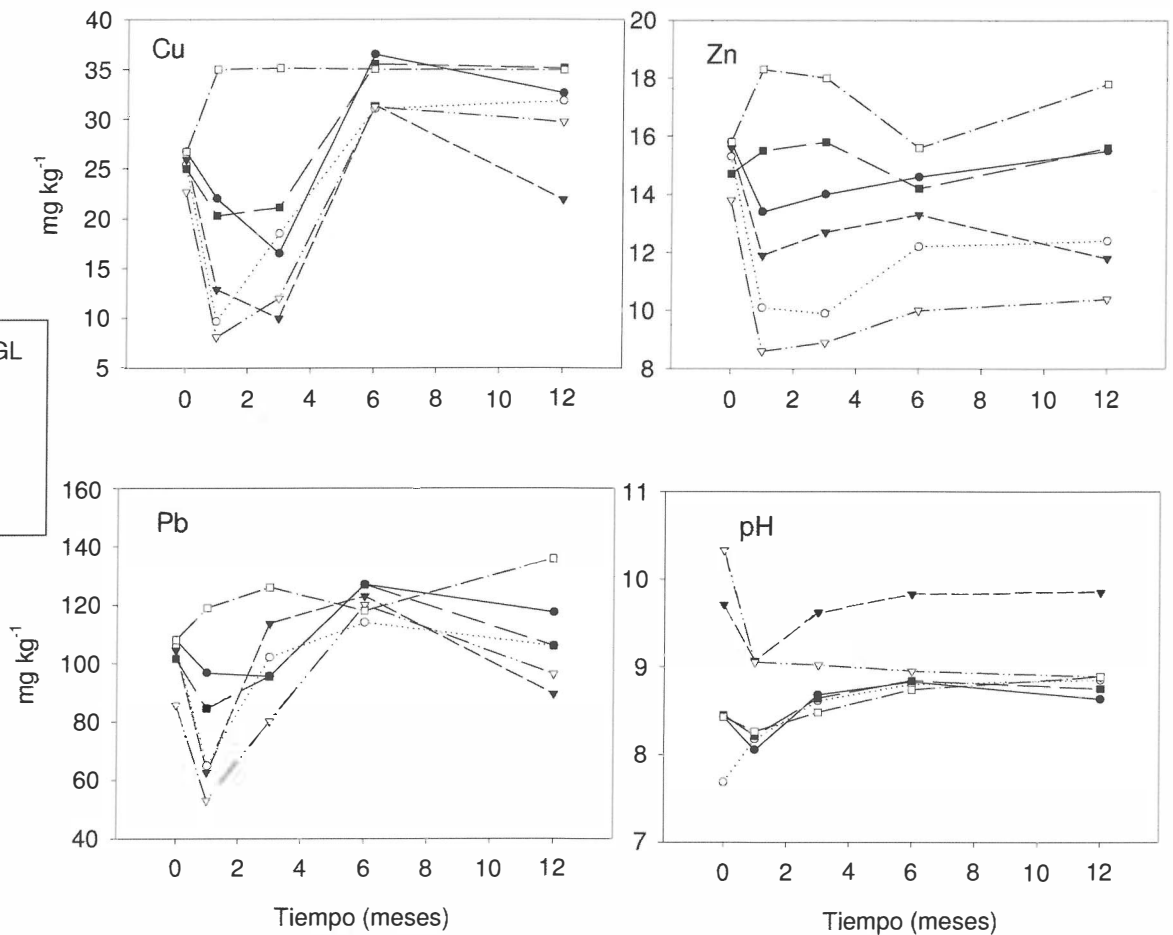


Figura 3: Concentración de metales extraíbles con AEDT en los tratamientos en presencia de glifosato y en el control.

nó por el método de combustión húmeda de Walkley-Black, y el carbonato cálcico con un método manométrico. La distribución de tamaño de partícula se realizó mediante el método del hidrómetro (Gee and Bauder, 1986).

El método ANOVA se usó para analizar los datos al nivel de significación de $p < 0.05$.

RESULTADOS Y DISCUSION

Las características del suelo utilizado (Tabla 1) indican que se trata de un suelo de textura franca, posee un pH por encima de la neutralidad y un contenido relativamente alto en materia orgánica. Posee valores altos de carbonatos, lo que es frecuente en los alrededores de la ciudad de Sevilla. Los valores obtenidos para los tres metales están de acuerdo con los valores encontrados en otros trabajos para suelos de Sevilla (Madrid et al., 2004). Los contenidos de metales «pseudo totales» son moderadamente altos, y las concentraciones de los elementos extraídos con AEDT son elevadas, hecho característico de los elementos «urbanos» que son más móviles dado su carácter antropogénico.

La Figura 1 muestra los resultados de los metales extraídos con AEDT tras la adición de las cuatro enmiendas inorgánicas en ausencia de herbicidas, así como los valores de pH de los mismos, realizados en el momento de preparar las mezclas y después de 1, 3, 6, y 12 meses del tratamiento.

Como puede observarse en la Figura 1 los materiales utilizados produjeron diferente efecto en el pH de los suelos. A tiempo cero (al inicio del experimento) la ZA

acidificó ligeramente el suelo, mientras que la ZS y SL incrementaron notoriamente el pH con valores superiores a 10 en el caso de la SL. Sin embargo los valores más altos a lo largo de los 12 meses de incubación los presentó la ZS, pues el incremento tan notorio de la SL decreció con el tiempo. El AP no mostró valores diferentes significativamente al control.

El control sin herbicida presentó un incremento en la extractabilidad de los metales durante la incubación, especialmente en el caso del Cu y Pb. Esto es debido al carácter antropogénico de estos metales, siendo más móviles cuando el suelo presenta contenidos elevados de agua. Los metales extraídos con AEDT se afectaron con la aplicación de los materiales y, con la excepción del AP, éstos se redujeron apreciablemente a lo largo de los 12 meses que duró el experimento.

Las Figuras 2 y 3 muestran los resultados de las experiencias realizadas en presencia de los herbicidas simazina y glifosato, respectivamente.

Los metales extraídos con AEDT de las experiencias control cuando estaban presentes los herbicidas tuvieron un comportamiento muy distinto en los primeros meses de incubación a lo que ocurría para el control en ausencia de GL y SI. La extractabilidad de todos los metales decreció apreciablemente, especialmente en el primer mes, a pesar de que los valores de pH eran bastante más bajos que en el control. Este comportamiento de descenso de la disponibilidad de los elementos fue común para Cu, Zn y Pb extraídos con AEDT en las experiencias que se realizaron en presencia de SI y GL y para las diferentes enmiendas aplicadas, siendo también el AP el material que tenía menor efecto de todos

los utilizados. El descenso en disponibilidad de los metales a pesar del descenso en pH puede deberse a la capacidad que tienen estos herbicidas para formar complejos muy estables con estos metales (Morillo et al., 1997; Taha, 2001), y el AEDT no puede solubilizar esa fracción del metal. Esto se corrobora por el hecho de que a partir del primer mes de tratamiento la cantidad de herbicidas presente en el suelo decrece notoriamente y al cabo de los seis meses prácticamente son inexistentes (datos no mostrados), elevándose la movilidad principalmente de Cu y Pb.

CONCLUSIONES

El material que produjo un efecto de inmovilización más acusado a largo plazo en ausencia de los herbicidas fue la ZA. En presencia de los herbicidas al principio de las experiencias la movilidad de todos los metales decreció significativamente, disminuyendo con el tiempo este efecto, pero siempre fue menor que el control. AP fue el material menos efectivo para todos los metales.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia, con cofinanciación FEDER a través de los proyectos AGL2005-00164 y CTM 2005-

02256, y por la Junta de Andalucía a través de los grupos RNM-166 y RNM-164.

REFERENCIAS

- Castaldi, P., Santona, L., Melis, P. (2005). *Chemosphere*, 60, 365-372.
- Gupta, SK., Vollmer, MK., Krebs, R. (1996). *Sci. total Environ.*, 178, 11-20.
- Madrid, L. (1999). Boca Raton. FL. Lewis Publishers. 2001-223 pp
- Madrid, L., Diaz-Barrientos, E., Reinoso, R., Madrid, F. (2004). *Eur. J. Soil Sci.* 55, 209-217.
- Maqueda, C., Morillo, E., Undabeytia, T. (2002). *Soil Sci.*, 167, 659-665.
- Morillo, E., Undabeytia, T., y Maqueda, C. (1997). *Environ. Sci. Technol.*, 35, 3588-3592.
- Quevauviller P, Lachica, M., Barahona E. Rauret G. Ure, A. Gomez, A. MuntauH. (1997). BCR. Report EUR-17555-EN European Comission.
- Raicevic, S., Kaludjerovic, T., Zouboulis. AI. (2005). *J. Hazard Mater.* B117, 41-53.
- Taha, A. (2001). *Synthesis Reac. Inorg. Metal-Org. Chem.* 31, 205-218.
- Ure, AM., Quevauviller, PH, Muntau, HJ, Griepink, B. (1993). *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 51,135-151.