

NIVELES DE PLOMO, CADMIO, ZINC Y COBRE EN SUELOS DEL AREA METROPOLITANA Y SUBURBANA DE BUENOS AIRES

R. Llosa; G. Noriega; E. Negro de Aguirre y E. Kesten

Laboratorio de Toxicología y Química Legal. Departamento de Química Biológica.
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. UBA. Ciudad Universitaria. Pabellón II. 1428 Núñez, Buenos Aires.

RESUMEN

Se estimó el grado de contaminación por plomo, cadmio, zinc y cobre en muestras de suelos del área metropolitana y suburbana de Buenos Aires situadas en las cercanías de industrias que procesan plomo (I), de zonas de alto tránsito vehicular y sin aparente contaminación industrial (T) y de zonas sin aparente contaminación vehicular ni industrial (NC).

Luego de una digestión con ácido nítrico concentrado se efectuaron las determinaciones por espectrometría de absorción atómica con atomización en la llama de aire-acetileno.

Se obtuvieron los siguientes intervalos de concentraciones (mg kg^{-1}):

Zonas (I): plomo 237-12418,5; cadmio 0,7-3,4; zinc 205-3400; cobre 19,6-1467,5

Zonas (T): plomo 112,2-884,5; cadmio 0,5-2,2; zinc 111-1050; cobre 10,4-110,7

Zonas (NC): plomo 11-70,8; cadmio 0,2-0,9; zinc 10,9-139; cobre 5-26,7

Estos resultados indican aumentos apreciables de la concentración de plomo, así como también de zinc y cobre en las zonas (I) y (T) con respecto a la existente en (NC).

Palabras clave: contaminación del suelo; plomo; cadmio; zinc; cobre.

LEVELS OF LEAD, CADMIUM, ZINC AND COPPER IN SOILS OF THE METROPOLITAN AND SUBURBAN AREA OF BUENOS AIRES

ABSTRACT

It was estimated the pollution by lead, cadmium, zinc and copper in soil samples of the metropolitan and suburban areas of Buenos Aires located in the neighbourhood of industries processing lead (I), in zones with a high vehicular traffic but without apparent industrial contamination (T) and in zones where there is no apparent vehicular or industrial contamination (NC). After a digestion with concentrated nitric acid the determinations were performed by atomic absorption spectrometry with air-acetylene flame atomization. The following concentration ranges were obtained (mg kg^{-1}):

Zones (I): lead 237-12418,5; cadmium 0,7-3,4; zinc 205-3400; copper 19,6-1467,5

Zones (T): lead 112,2-884,5; cadmium 0,5-2,2; zinc 111-1050; copper 10,4-110,7

Zones (NC): lead 11-70,8; cadmium 0,2-0,9; zinc 10,9-130; copper 5-26,7. These results indicate a clear increase of the concentration of lead but also of zinc and copper in zones (I) and (T) in comparison with the one existing in (NC).

Key words: soil pollution; lead; cadmium; zinc; copper.

INTRODUCCION

Los metales pesados presentes en el ambiente, debido a su toxicidad y tendencia a acumularse en los sistemas biológicos, representan un riesgo para la salud de los seres vivos. (Beliles, 1975; IARC, 1980; Lag, 1987).

Entre ellos, el plomo es un contaminante muy importante, ya que se ha dispersado extraordinariamente debido a la actividad humana. Las elevadas concentraciones de este elemento en el aire, pueden provenir no sólo de las operaciones industriales, sino también del uso de alquil derivados del metal como antidetonante de naftas (Clayton, 1975; IARC, op. cit.; Caplun et al., 1984). La exposición ocupacional o ambiental al plomo puede ocasionar en los seres humanos una intoxicación conocida como saturnismo. (Beliles, op. cit.; Quer-Brossa, 1985).

Cada vez preocupan más los posibles efectos carcinogénicos del plomo así como también los que a muy bajas dosis ocasiona sobre el sistema nervioso, sobre todo en los infantes. (IARC, op. cit.; Sundstrom y Karlsson, 1987).

El cadmio es otro metal muy tóxico (Beliles, op. cit.). Su concentración ambiental puede derivar de sus importantes aplicaciones industriales o bien provenir del empleo del zinc, al cual acompaña en los depósitos naturales. (Fleischer, 1974).

El zinc y el cobre son esenciales para plantas y animales a bajas dosis aunque si éstas aumentan se produce toxicidad. (Chaney, 1983; Fathi, 1983).

La contaminación del aire, con el tiempo se traduce en contaminación del suelo, la cual por otro lado aumenta por el depósito de materiales de desecho. (Valdares et al., 1983; Lag, op. cit.).

Los metales que se encuentran en suelos pueden afectar los componentes biológicos de los diversos ecosistemas terrestres naturales. También es factible su transferencia a aguas superficiales y subterráneas. (Chaney, op. cit.; Fathi, op. cit.; Hounslow, 1983; Valdares et al., op. cit.).

Para la determinación de metales en suelos existen procedimientos secuenciales que separan fracciones de diverso grado de biodisponibilidad y métodos de extracción total, que emplean ácidos concentrados.

En rigor para que la extracción sea total, se requiere el empleo de ácido fluorhídrico, lo cual exige material de laboratorio especial. (Cottenie et al., 1979; Cottenie y Verloo, 1984).

Los metales que en algún momento pueden quedar biodisponibles, son los que no se encuentran unidos fuertemente a la matriz silícea. Para extraerlos se requieren ácidos fuertes, pero sin lle-

gar al fluorhídrico. (Thompson y Wagstaff, 1980).

Algunos autores han adoptado una digestión con ácido nítrico concentrado para la extracción de metales de sedimentos (Luoma, 1982) o de suelos (Miller, 1983).

Considerando los antecedentes bibliográficos y algunos ensayos previos realizados en nuestros laboratorios, se decidió emplear una digestión con ácido nítrico concentrado, método seguro y simple, para el presente estudio de los niveles de plomo, cadmio, zinc y cobre en muestras de suelo del área metropolitana y suburbana de Buenos Aires, zonas densamente pobladas y con actividad industrial.

MATERIALES Y METODOS

Espectrofotómetro de absorción atómica Varian AA-575, con lámpara de cátodo hueco de plomo, cadmio, zinc y cobre; quemador de aire-acetileno y lectura digital. Material de vidrio Pyrex, enjuagado con ácido nítrico al 10% y luego con agua bidestilada. Ácido nítrico Merck para análisis o similar. Soluciones patrón de plomo, cadmio, zinc y cobre en ácido nítrico al 1% preparadas a partir de patrones Merck de 1.000 $\pm$ 0.000 g. Papel de filtro Schleicher y Schüll SS 584, banda azul.

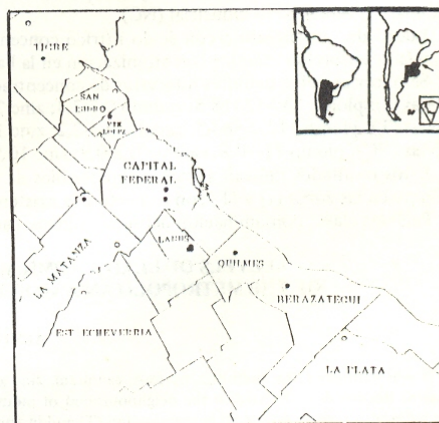


Fig. 1. Áreas de extracción de las muestras de suelo pertenecientes al área metropolitana y suburbana de Buenos Aires.

Las zonas (NC) están representadas por (o), mientras que las zonas (I) y (T) por (●).

Las muestras corresponden al área metropolitana y suburbana de Buenos Aires. Las zonas de extracción de las mismas representadas en la Fig. 1 se dividen en tres categorías:

a) Zonas linderas a industrias dedicadas al procesamiento y/o recuperación de minerales de plomo. (I).

Las muestras se tomaron a una distancia de hasta 100 m de las fuentes.

En ninguna de las zonas seleccionadas se observó intenso tránsito vehicular.

Áreas de extracción: Berazategui (una industria), Lanús (tres industrias), Tigre (una industria).

b) Zonas con alto tránsito vehicular y sin aparente contaminación industrial (en general avenidas y autopistas). (T)

Las muestras han sido tomadas a una distancia comprendida entre 1-2 m de la zona de circulación.

Áreas de extracción: Capital Federal (sobre dos avenidas), Quilmes (ruta N° 2), Ramos Mejía (plaza), Vicente López (ruta Panamericana).

c) Espacios sin aparente contaminación industrial ni vehicular. (NC)

Áreas de extracción: Esteban Echeverría (bosques de Ezeiza), La Matanza (terreno), La Plata (parque), San Isidro (terreno), Tigre (terreno próximo al río Luján).

Las muestras se toman a una profundidad de 2-25 cm empleando espátula de material plástico.

Los suelos se secan al aire durante 4 días, se pasan por tamiz de malla de acero inoxidable de 2 mm y luego se muelen en un mortero. Se toman precauciones para evitar contaminaciones durante el muestreo, secado, molienda y tamizado.

Se transfiere un gramo de suelo exactamente pesado a un tubo tarado de 25 mL de capacidad y de 2 cm de diámetro, graduado. A continuación se agrega a la muestra 4 mL de ácido nítrico (c) y se deja en baño de agua a ebullición durante 4 horas, cuidando que el volumen de ácido no se reduzca a menos de 0,5 mL durante dicho lapso. Finalmente el volumen de ácido de los distintos tubos se evapora a alrededor de 0,5 mL. El extracto nítrico se filtra a través de un pequeño embudo con papel de filtro a un matraz de 10 mL. El suelo se lava con sucesivas porciones de nítrico al 1%, llevando a volumen. El mismo tratamiento se aplica a los blancos de reactivos.

En el sobrenadante obtenido, se determina cuantitativamente plomo, cadmio, zinc y cobre por espectrometría de absorción atómica con atomización en llama de aire-acetileno comparando con patrones adecuados. La Tabla 1 resume las condiciones instrumentales.

Tabla 1. Condiciones instrumentales.

Metal	Long. de onda (nm)	Intervalo lineal ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Intes. lamp. (mA)
Plomo	217,0	5,0 – 20,0	5,0
Cadmio	228,8	0,5 – 20,0	5,0
Zinc	213,9	0,4 – 1,6	5,0
Cobre	324,7	5,0 – 2,0	3,5

RESULTADOS Y DISCUSION

Alcances del Método de Digestión Nítrica

El método de digestión nítrica optimizado para el tratamiento de las muestras, no permite obtener un valor absoluto del plomo, cadmio, zinc y cobre presentes en el suelo, ya que una fracción de los mismos queda atrapada en los materiales insolubles, pero la extracción es casi total.

Diversos autores han recomendado previamente el empleo de ácido nítrico concentrado para estimar los metales presentes en suelos (Miller, 1983) o sedimentos (Luoma, 1982).

Muestras aisladas se procesaron por una técnica de extracción total, que emplea ácido fluorhídrico, nítrico y perclórico en la relación 9:6:1.5 y requiere material de laboratorio de Teflon. Por comparación de los resultados obtenidos con ambos métodos se concluyó que mediante la digestión nítrica se extrae entre el 70 y el 99% del plomo, cadmio, zinc y cobre presentes. Estas recuperaciones no aumentaron apreciablemente con el uso de agua regia, reactivo recomendado por Thompson y Wagstaff (op. cit.).

Teniendo en cuenta estos resultados se decidió emplear la digestión nítrica que es segura, simple y no requiere material de laboratorio especializado para el presente estudio. Sobre la base de determinaciones por sextuplicado de tres muestras con distinto grado de contaminación, se estableció que el coeficiente de variación es menor del 5%.

Resultados obtenidos en distintas zonas.

Resumen de los resultados: La Tabla 2 resume los resultados obtenidos. En las zonas (I) y (T) se observan aumentos de la concentración de plomo, pero también de los otros metales.

Un análisis previo de los datos indicó la ausencia de correlaciones directas entre las concentra-

ciones de los diversos elementos en las muestras, por lo cual dichas concentraciones se tabulan globalmente.

Tabla 2. Concentraciones de plomo, cadmio, zinc y cobre obtenidos por digestión con ácido nítrico concentrado, en muestras de suelos del área metropolitana y suburbana de Buenos Aires.

Metal	Mediana	Mínimo	Máximo	CV
.....		mg kg ⁻¹		%
Plomo	29,7	11,0	70,8	50,3
(NC) Cadmio	0,7	0,2	0,9	31,0
n=30 Zinc	52,5	10,9	139,2	63,3
Cobre	13,0	5,0	26,7	40,3
Plomo	298,5	112,2	884,5	56,8
(T) Cadmio	0,9	0,5	2,2	40,3
n=30 Zinc	385,9	11,0	1050,0	68,9
Cobre	39,0	10,4	110,7	54,8
Plomo	589,5	237,0	12418,5	162,9
(I) Cadmio	0,8	0,7	3,4	64,8
n=30 Zinc	360,0	205,0	3400,0	141,5
Cobre	57,6	19,6	1467,5	202,8

(NC): Sin aparente contaminación. (T): Transitada. (I): Industrial. CV% : Coeficiente de variación porcentual. n: N° de muestras.

Valores hallados en las zonas identificadas como (NC): Se definieron como zonas (NC) suelos de terrenos o parques donde aparentemente no había contaminación vehicular o industrial.

Resulta de interés comparar las concentraciones de los distintos elementos en dichas zonas, con las que figuran en la literatura para lugares aislados de la actividad humana.

En la Fig. 2 se han representado junto a las concentraciones promedio de plomo, cadmio, zinc y cobre informadas por Cottenie et al. (op. cit.) para zonas alejadas de la actividad humana, los valores mínimos y las medianas obtenidas en mg kg⁻¹ de cadmio (0,2), zinc (10,9) y cobre (5,0) son algo menores que los valores promedio de Cottenie et

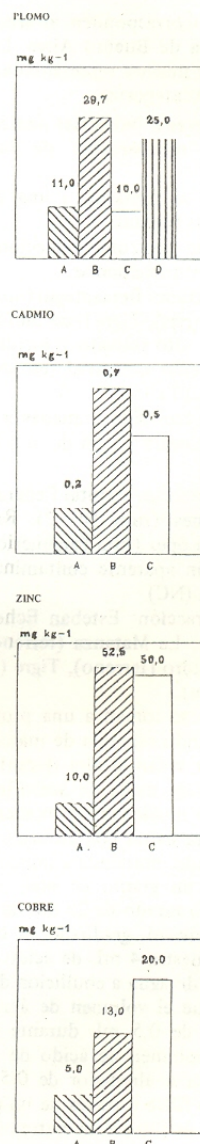


Fig. 2. Comparación de los valores obtenidos en espacios (NC) con los hallados en bibliografía.
A: Valores mínimos en espacios (NC)
B: Medianas en espacios (NC)
C: Valores promedios según Cottenie et al. (1979)
D: Valor máximo del intervalo registrado por IARC (1980)

al. (op. cit.) mientras que la de plomo ($11,0 \text{ mg kg}^{-1}$) resulta de igual orden de magnitud. En cuanto a las medianas, el valor obtenido para plomo resulta apreciablemente superior al de Cottenie. Sin embargo, comparando los resultados hallados para el plomo con el valor máximo del intervalo citado por la IARC (op. cit.) (entre 5 y 25 mg kg^{-1}), también para regiones con escasa actividad humana, representado en la figura 2, se concluye que casi la mitad de las muestras analizadas en las zonas (NC) no superan dicho valor.

Valores hallados en las zonas (I) y (T): Como se señalara previamente, la contaminación del suelo por los distintos elementos aumenta en las zonas (I) y (T), con respecto a la hallada en (NC). En un intento de cuantificar estos aumentos de contaminación, se calculan relaciones entre las medianas de las concentraciones de plomo, cadmio, zinc y cobre en zonas (I) y (T) y las obtenidas para los mismos elementos en (NC). Como puede observarse en la Tabla 3, se han obtenido para los distintos elementos las siguientes relaciones entre medianas de las zonas (I) y (NC): plomo 19,8; cadmio 1,1; zinc 6,9 y cobre 4,4. Mientras que entre las medianas de (T) y (NC) los cocientes han sido: plomo 10,1; cadmio 1,3; zinc 7,4 y cobre

los elementos en zonas (I) o (T) y los más bajos en (NC)). Puede inferirse que se producen aumentos apreciables de la concentración de plomo, pero también de zinc y cobre en suelos de zonas industriales (I) y transitadas (T). También se observan aumentos de cadmio, pero de menor magnitud que para los otros elementos. En la Tabla 3 también se hallan las relaciones entre las medianas de las concentraciones de plomo, cadmio, zinc y cobre en zonas (I) y (T), las cuales indicarían que tanto las zonas linderas a industrias como las altamente transitadas producen aportes de los contaminantes metálicos al suelo.

CONCLUSIONES

Comparando con valores que figuran en la literatura para suelos de lugares aislados de la actividad humana, se han encontrado en algunas zonas sin aparente contaminación vehicular ni industrial (NC), suelos con concentraciones de plomo, cadmio, zinc y cobre de igual o menor orden de magnitud. Las concentraciones mínimas obtenidas en mg kg^{-1} han sido: plomo 11,0; cadmio 0,2; zinc 10,9 y cobre 5,0.

Se han obtenido para los distintos elementos las siguientes relaciones entre las medianas de sus concentraciones en suelos de zonas industriales (I) y zonas (NC) ((I)/(NC)): plomo 19,8; cadmio 1,1; zinc 6,9 y cobre 4,4.

Las relaciones entre las medianas de las concentraciones en zonas transitadas (T) y zonas (NC) ((T)/(NC)) han sido: plomo 10,1; cadmio 1,3; zinc 7,4 y cobre 3,0.

En función tanto de relaciones entre medianas como entre valores extremos, puede inferirse que se producen aumentos apreciables de la concentración de plomo, de zinc y cobre en suelos de zonas industriales (I) y transitadas (T). También se observan aumentos de cadmio, pero de menor magnitud que para los otros elementos.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece muy especialmente la colaboración de los Lic. Alberto Della Morte y Fabián Garrido en la realización de algunas experiencias.

Tabla 3. Relaciones que cuantifican el grado de contaminación de las zonas (I), (T) y (NC).

Elemento	Mediana (I) Mediana (NC)	Mediana (T) Mediana (NC)	Mediana (I) Mediana (T)
Plomo	19,8	10,1	2
Cadmio	1,1	1,3	0,9
Zinc	6,9	7,4	0,9
Cobre	4,4	3	1,5

(I): Industrial.

(T): Transitada.

(NC): Sin aparente contaminación.

3,0. Estas relaciones aumentan hasta dos órdenes de magnitud si se toman valores extremos (los valores más altos de las concentraciones de

REFERENCIAS

- Beliles, R. P., 1975. Metals. En: Toxicology. The basic science of poisons. 454-502. Eds. Casarett L. and Doull J.. Macmillan Publishing Co. New York.

- Caplun, E.; D. Petit y E. Picciotto, 1984. Lead in petrol, *Endeavour. New Series*, 8: 135-144.
- Clayton, B. E., 1975. Lead: The relation of environment and experimental work. *Br. Med. Bull.*, 31: 236-240.
- Cottenie, A.; R. Camerlynck; M. Verloo y A. Dhaese, 1979. Fractionation and determination of trace elements in plants, soils and sediments. *Pure and Appl. Chem.*, 52: 45-53.
- Cottenie, A. y M. Verloo, 1984. Analytical diagnosis of soil pollution with heavy metals. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 317: 389-393.
- Chaney, R. L., 1983. Food chain pathways for toxic metals and toxic organics in wastes. En: *Environment and solid wastes. Proceedings of the Fourth Life Sciences Symposium-Environment and Solid Wastes*. Gattlinburg, Tennessee. Cap. 16, 179-208, Butterworth Publishers, USA.
- Fathi, M., 1983. Bindung von Hg, Cd und Pb in pflanzlichen und tierischen Geweben im Hinblick auf die menschliche Ernährung. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 316: 589-593.
- Fleischer, M.; A. F. Sarofim; D. W. Fassett; P. Hammond; H. Shacklette; I. Nisbet y S. Epstein, 1974. Environmental impact of cadmium A review by the Panel on Hazardous Trace Substances. *Environ. Health. Perspect.*, 7: 253-323.
- Hounslow, A. W.; 1983. Geochemistry and subsurface characterization related to the transport and fate of inorganic contaminants. En: *Environment and solid wastes. Proceedings of the Fourth Life Sciences Symposium-Environment and Solid Wastes*. Gattlinburg, Tennessee, cap. 14, 149-160, Butterworth Publishers, USA.
- International Agency for Research on Cancer (IARC), 1980. IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Some metals and metallic compounds, vol. 23. Ed. IARC. Lyon. Switzerland.
- Lag, J., 1987. Soil properties of special interest in connection with health problems. *Experientia*, 43: 63-67.
- Luoma, S. N., 1982. Bioavailability of sediment bound metals En: *The Role of Sediments in the Chemistry of the Aquatic Systems*. Proceedings of the Sediments Chemistry Workshop. Ed. Bradford WL and Horowitz AJ.. US Geological Survey Circular 969. Denver Co. EE.UU.
- Miller, W. P.; W. Mc Fee y J. M. Kelly, 1983. Mobility and detection of heavy metals in sandy soils. *J. Environ. Qual.*, 12: 579-584.
- Quer-Brossa, S., 1983. *Toxicologia Industrial*. Salvat Editores, 67-70, Buenos Aires.
- Sundstrom, R. y B. Karlsson, 1987. Myelin basic proteins in brains of rats with low dose lead encephalopathy. *Arch. Toxicol.*, 59: 341-345.
- Thompson, K. C. y K. Wagstaff, 1980. Simplified method for the determination of cadmium, chromium, nickel, lead and zinc in sewage sludge using AAS. *Analyst*, 105: 883-896.
- Valdares, J. M. A. S.; M. Gal; U. Mingelgrin y A. L. Page, 1983. Some heavy metals in soils treated with sewage sludge. Their effects on yield and their uptake by plants. *J. Environ. Qual.*, 12: 49-57.

