

XLI Curso Internacional de Edafología y Biología Vegetal.

Sánchez López, M^a del Carmen



**Comparación de dos métodos de extracción de metales en
suelos por formación de quelatos con EDTA 0,05 M y con
DTPA 0,005 M**

Trabajo presentado en el XLI Curso Internacional de Edafología y Biología
Vegetal

Alumna: María del Carmen Sánchez López

Directora: Dra. D^a. Encarnación Díaz Barrientos

Comparación de dos métodos de extracción de metales en suelos por formación de quelatos con EDTA 0.05M y con DTPA 0.005M

Presentación:

Este trabajo se encuentra dentro del proyecto de investigación de ámbito nacional "Calidad de los suelos urbanos de Sevilla : Seguimiento de la disponibilidad de elementos tóxicos y propuestas para rehabilitación de áreas contaminadas", y del proyecto URBSOIL de la Unión Europea, ambos desarrollados por el grupo "Química de Interfases en Procesos Medioambientales" del Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, en los que se pretende establecer la calidad de los suelos del área urbana de Sevilla, sobre todo de aquéllos de uso público (parques y jardines), con especial referencia al grado de contaminación en contaminantes orgánicos e inorgánicos.

Estos proyectos, en especial el segundo, están enfocados a aportar a Ayuntamientos y otros órganos de decisión información acerca de la calidad de los suelos urbanos, y en última instancia se pretende proponer una "herramienta de apoyo a la decisión" (DST) para el manejo y uso del recurso suelo en zonas urbanas.

Se van a estudiar los metales disponibles según dos extractantes: EDTA 0.05M y DTPA 0.005M, ambos agentes complejantes orgánicos, y se compararán los dos para la extracción de los siguientes metales pesados: Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni y Zn. Aunque ambos métodos son frecuentemente utilizados para estudiar la biodisponibilidad de metales, conviene establecer si ambos métodos dan información comparable o, por el contrario, hay motivos que hagan aconsejable el uso de alguno de ellos en general o para algunos metales en particular.

Introducción:

Los metales constituyen un grupo de elementos traza de alto interés, ya que, pese a que algunos resultan esenciales, otros pueden llegar a ser uno de los contaminantes más importantes del suelo pues no se degradan ni química ni bioquímicamente, sino que se acumulan, y determinados niveles en el suelo pueden resultar tóxicos para los seres vivos, (humanos, organismos del suelo, plantas y animales).

La ecotoxicidad y movilidad de los metales en el medioambiente depende fuertemente de la forma química en la que se encuentren o de los tipos de ligando que le rodeen en lugar del contenido total de elementos. Las extracciones simples son usadas normalmente para estudiar esta ecotoxicidad y biodisponibilidad de los metales en suelos, por ejemplo para evaluar la biodisponibilidad de la fracción metálica (y así estimar la relación toxicidad y la deficiencia nutricional, p. e.).

Existen varias fuentes de metales traza en el suelo y en el medio ambiente, naturales y antropogénicas (Adriano, 1986):

- Materiales procedentes de la demolición de los minerales del proceso general de edafización, los suelos más viejos van a ser los menos influenciados por estos.
- Fertilizantes comerciales, que aumentan el contenido de micronutrientes en el suelo.
- Pesticidas y los materiales de encalado: Los pesticidas aumentan el contenido de los metales pesados en el suelo, como el Pb y el Hg. La cal es muy usada en agricultura para corregir la acidez. La caliza (mezcla de calcita y dolomita) puede ir acompañada de minerales que hacen que se incremente el contenido de los metales traza en el suelo.
- Lodos residuales: estos contienen un amplio rango de nutrientes para las plantas, pero también de metales, por lo que su aplicación en los suelos debería ser controlada.
- Residuos de animales: debido a la alimentación enriquecida en ciertos elementos (Cu, Co, Zn) el estiércol de los animales que siguen este tipo de dietas contiene concentraciones de estos elementos mucho mayores que la normal. Si se aplica este estiércol al suelo (con el fin de fertilizarlo) el contenido de metales en éste aumentará considerablemente.
- Residuos de la combustión de carbones: La combustión de carbón es muy utilizada en la industria y principalmente en la generación de energía eléctrica. Según la procedencia de éste el contenido en metales traza en sus cenizas será variable, y éstas al depositarse en el suelo incrementan el contenido de metales de éste.
- Minería e industrias de fundición: Todo aquello que esté relacionado con la extracción de metales y su transporte va a contribuir a la dispersión de los metales por el medio, depositándose finalmente en el suelo.
- Emisiones del tráfico rodado: Ésta es la principal causa de contaminación en los países desarrollados; se observa en los suelos cercanos a las zonas con mayor intensidad de tráfico rodado la contaminación por varios metales pesados, siendo el más importante el Pb.

La actividad de los metales en el suelo es considerada como el resultado del equilibrio entre el mineral de arcilla, la materia orgánica, hidróxidos y óxidos de Fe, Mn y Al, y quelatos solubles (Beckett, 1989), por lo que este equilibrio está fuertemente afectado por el pH, potencial redox, especies de plantas o cultivos, etc.

Los metales traza se pueden encontrar en el suelo de las formas siguientes:

- **Soluble:** como iones libres, o como compuestos solubles con ligandos orgánicos o aniones inorgánicos.
- **Intercambiable:** Sostenido por fuerzas predominantemente electrostáticas en los sitios cargados negativamente en las arcillas, otros minerales o materia orgánica o en materiales amorfos.
- **Adsorción específica:** en los cuales el elemento (de transición generalmente) está unido relativamente fuerte por fuerzas de coordinación o fuerzas covalentes.
- **Unido a materia orgánica insoluble:** esta categoría incluye cationes metálicos traza, dentro o inmovilizado sobre células vivas, recién muertas, recientemente sintetizadas o residuos resistentes al ataque microbiano.
- **Unido u ocluido en óxidos de Fe, Al o Mn** (estos óxidos raramente se encuentran puros, cada óxido suele contener otros cationes, y probablemente cationes de metales traza también: Los cationes de los metales pesados son fácilmente absorbidos en la superficie de los hidróxidos de hierro y los óxidos de Mn.

- Incluidos en nuevos precipitados (carbonatos, sulfatos, fosfatos, hidróxidos...) o adsorbido sobre ellos.

En este trabajo vamos a evaluar y comparar la capacidad de extracción de dos agentes complejantes, el EDTA (ácido etilendiaminotetracético) y el DTPA (ácido dietilentriaminopentacético). La sensibilidad intrínseca de estos agentes complejantes orgánicos, y su potencial selectividad para reaccionar con iones metálicos los hace ser muy útiles para extraer metales. Estos compuestos (que se caracterizan porque son aminas primarias que contienen grupos carboxílicos) forman quelatos muy estables con diversos iones metálicos. Esta gran estabilidad se debe, sin duda, a los distintos sitios de complejación que existen dentro de la molécula, que le confieren una estructura en forma de jaula que encierra al catión (Skoog et al., 2000).

Materiales y métodos:

Las 50 muestras analizadas fueron elegidas de las que se han ido tomando durante la realización del proyecto URBSOIL en la ciudad de Sevilla. Estas 50 muestras son representativas de toda la superficie que se ha muestreado, correspondiente a suelo urbano. En cada punto de muestreo se toman dos muestras, la primera corresponde a los 10 primeros centímetros de suelo (0-10 cm.), y la segunda a los 10 centímetros siguientes, es decir, corresponde a una profundidad comprendida entre los 10 y 20 centímetros (se identifica fácilmente si una muestra corresponde a los 10 primeros centímetros pues el número de identificación que le corresponde es impar, mientras que a la muestra más profunda, la que se toma en los 10 centímetros siguientes, lleva numeración par).

Las muestras correspondían a cinco usos diferentes: uso agrícola (huertos), muestras USSE nº 279, 315, 317, 323, 333, 335; jardines ornamentales, muestras USSE nº 251, 261, 265, 381, 383, 387, 389; suelos de parques, muestras USSE nº 131, 141, 151, 205, 217, 229, 231, 239, 247, 249, 250, 259, 281, 291, 292, 307, 337, 355, 363, 423, 431, 437; márgenes de río, muestras USSE nº 349, 351, 353; y finalmente bordes de carretera o de calles de tráfico intenso, muestras USSE nº 195, 196, 213, 215, 245, 255, 257, 365, 369, 397, 409, 413. En la figura 1 se presenta la distribución espacial de los puntos de muestreo con la distinción anterior. Los lugares específicos muestreados se relacionan en la tabla 1. Algunos ejemplos de zonas muestreadas aparecen en las figuras 2-7. La figura 2 corresponde a la zona donde se tomó la muestra USSE-307, ejemplo de muestras tomadas en parques, al igual que la muestra USSE-249 (figura 3) y la muestra USSE-141 (figura 4). La figura 5 corresponde a una zona cercana a la Plaza de Santa Cruz, jardín ornamental de donde se tomó la muestra USSE-265. Un ejemplo de muestra tomada en bordes de carreteras es la USSE-255 (figura 6). La figura 7 es un ejemplo de muestra tomada en los márgenes del río, muestra USSE-349.

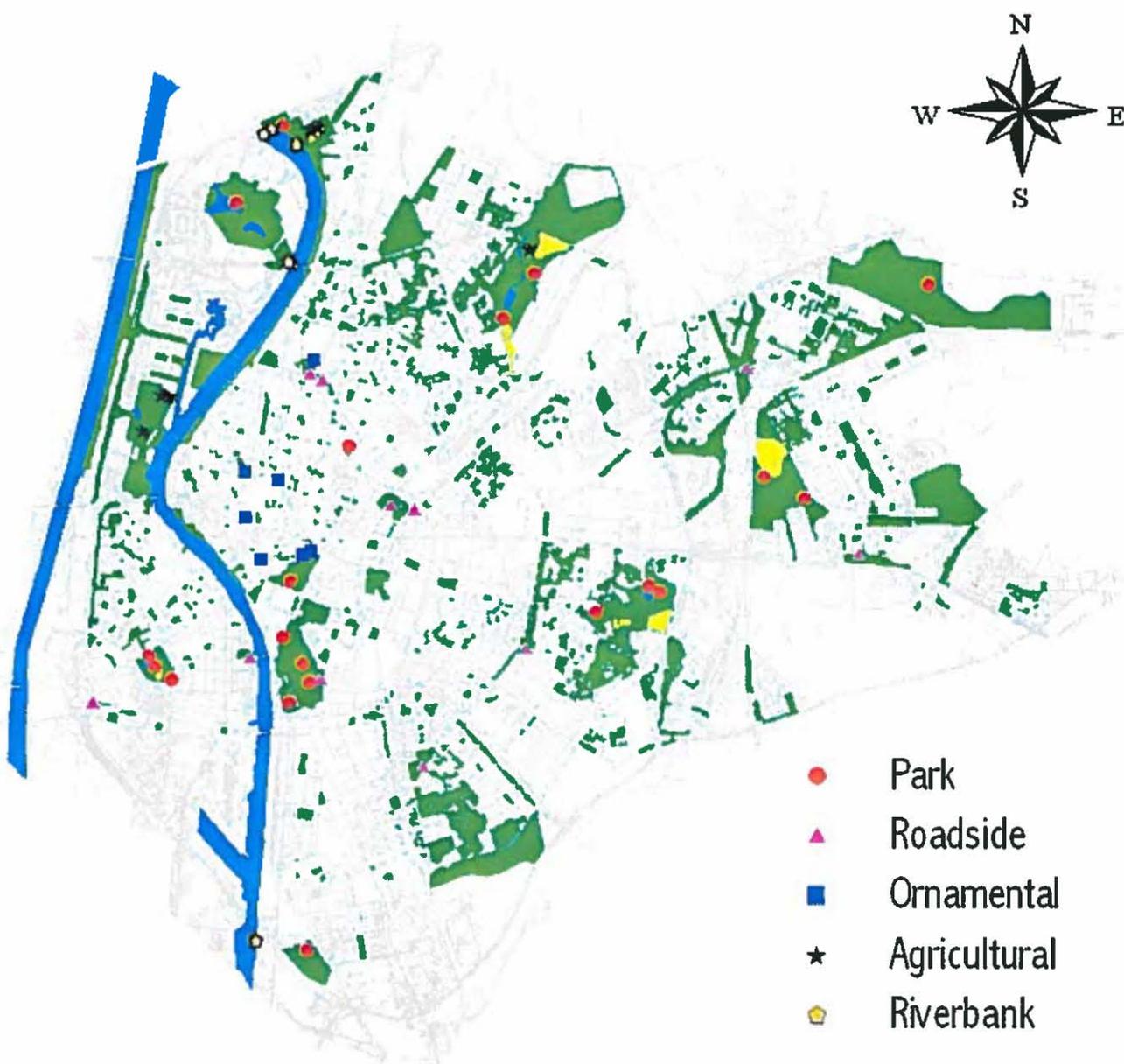


Figura 1. – Mapa esquemático de Sevilla con la localización de los distintos puntos de muestreo.

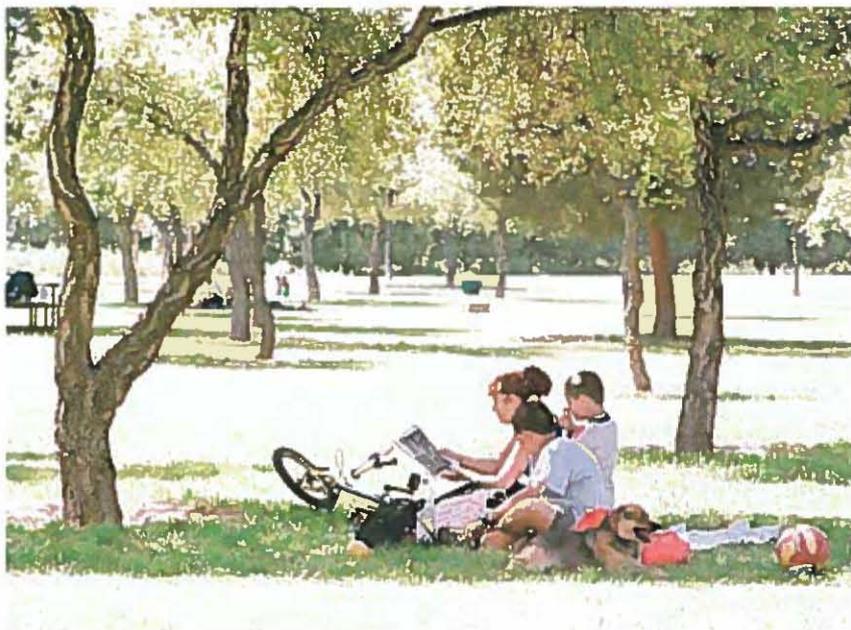


Figura 2. – Parque de El Alamillo.



Figura 3. – Parque de María Luisa.



Figura 4. – Parque de Los Príncipes.



Figura 5. – Paseo de Catalina de Rivera.

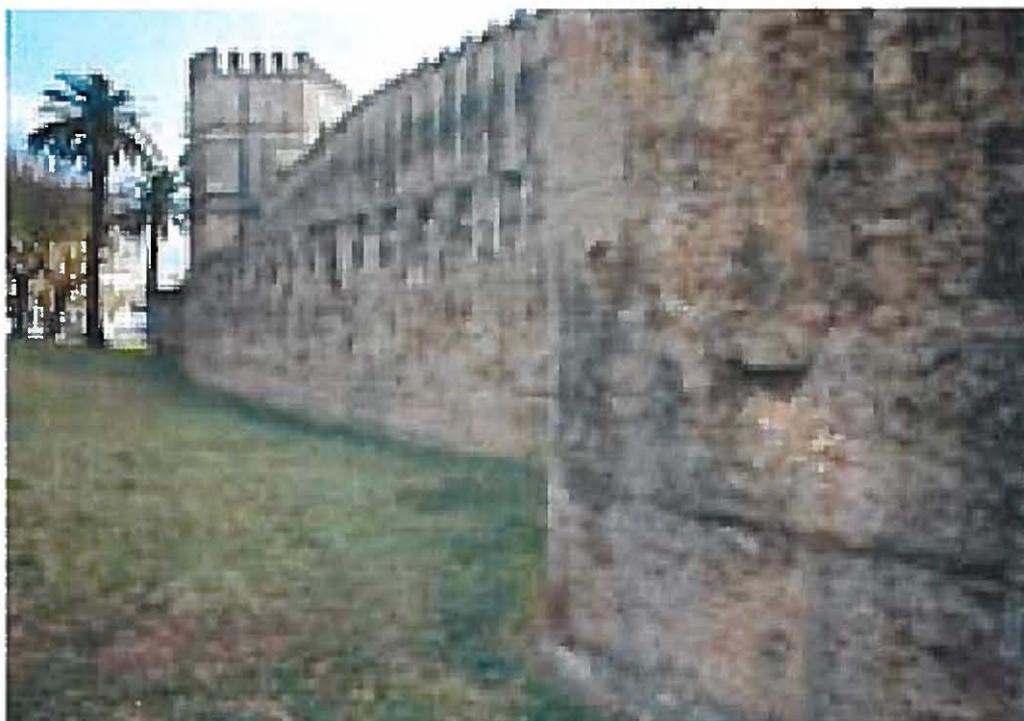


Figura 6. – Murallas de la Macarena.



Figura 7. – Margen del río.

En estudios anteriores (Madrid et al., 2004) se concluyó que había pocas diferencias significativas entre las dos profundidades. Por eso las muestras elegidas para este estudio son en su mayoría de la parte superior (de los 10 primeros centímetros), y como todas las muestras recogidas en el proyecto fueron sometidas a su correspondiente secado, trituración y tamizado. De estas muestras se determinaron la fracciones potencialmente disponibles (fracciones asimilables) de los elementos cadmio, cromo, cobre, hierro, manganeso, níquel, plomo y cinc, siguiendo los métodos de extracción con EDTA y DTPA (descripción de los procedimientos en el Anexo), y posteriormente espectrometría de absorción atómica con llama aire/acetileno, usando patrones de calibración adecuados.

n°	Soil	Location
1	USSE-131	P.Principes-1
2	USSE-141	P.Principes-6
3	USSE-151	P.Principes-11
4	USSE-195	Cigarreras
5	USSE-196	Cigarreras
6	USSE-205	Delicias 3
7	USSE-213	Celestino Mutis 4
8	USSE-215	Ruperto Chapí
9	USSE-217	Amate 1
10	USSE-229	Amate 7
11	USSE-231	Amate 8
12	USSE-239	Mª Luisa-4 (Avda)
13	USSE-245	Mª Luisa-6 (Borbolla)
14	USSE-247	Mª Luisa-11 (Gurugú)
15	USSE-249	Mª Luisa-12 (Centro)
16	USSE-250	Mª Luisa-12 (Centro)
17	USSE-251	Parlamento-1 (izqda)
18	USSE-255	Muralla-1 (Norte)
19	USSE-257	Muralla-2 (Sur)
20	USSE-259	J. del Valle
21	USSE-261	Plz. Refinadores
22	USSE-265	Plz. Santa Cruz
23	USSE-279	Miraflores-5
24	USSE-281	Miraflores-6
25	USSE-291	Miraflores-11

n°	Soil	Location
26	USSE-292	Miraflores-11
27	USSE-307	Alamillo-8
28	USSE-315	Cartuja-1 (naranjos)
29	USSE-317	Cartuja-2 (naranjos)
30	USSE-323	Cartuja-5 (olivos)
31	USSE-333	San Jerónimo-1 (huerto cultiv)
32	USSE-335	San Jerónimo-2 (id. no cult)
33	USSE-337	San Jerónimo-3 (colón)
34	USSE-349	Rio-3 (Centro)
35	USSE-351	Rio-4 (alamillo)
36	USSE-353	Rio-5 (copero)
37	USSE-355	Infanta Elena-1
38	USSE-363	Infanta Elena-5
39	USSE-365	Avd. Alcalde Luis Uruñuela-1
40	USSE-369	Avd. Alcalde Luis Uruñuela-3
41	USSE-381	Archivo de Indias
42	USSE-383	Plaza Nueva
43	USSE-387	Encarnación
44	USSE-389	Pl. Duque
45	USSE-397	Glorieta Tablada
46	USSE-409	Jardines Santa Justa
47	USSE-413	Glorieta Kansas City
48	USSE-423	Alcazar 2
49	USSE-431	Parque Alcosa 3
50	USSE-437	Parque Bermejales 2

Tabla 1: Localización de las muestras.

Resultados y discusión:

A continuación se comparan los resultados obtenidos, representando las cantidades extraídas por ambos extractantes para cada metal (figuras 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22), viendo la relación entre estas cantidades (figuras 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21, 23), obteniendo el coeficiente de correlación y calculando a partir de él la ecuación del eje principal reducido para la nube de puntos correspondiente y la significación de la correlación. En la tabla 2 se puede ver la razón de la eficacia de ambos extractantes, calculada dividiendo la media aritmética de los resultados para todas las muestras con DTPA entre la media para el EDTA.

DTPA/EDTA	
Cd	0,296
Cr	0,043
Cu	0,600
Fe	0,365
Mn	0,414
Ni	0,831
Pb	0,544
Zn	0,587

Tabla 2: Relación entre los dos extractantes.

Cd en suelos

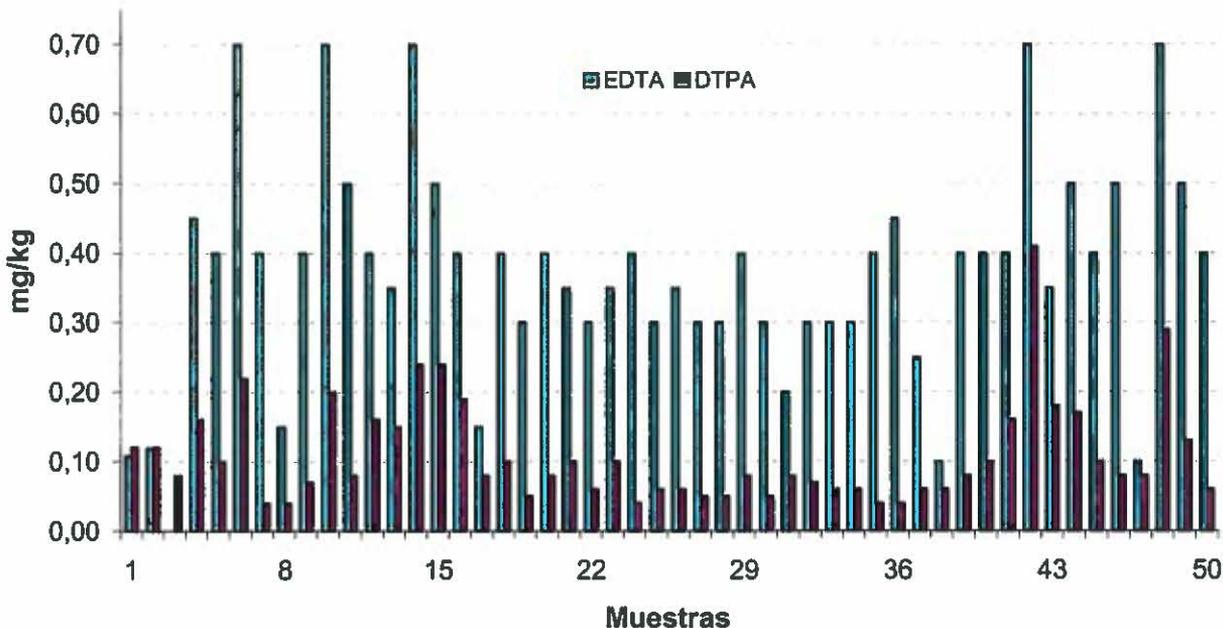


Figura 8.- Comparación de las cantidades extraídas de Cd por los dos complejantes.

nº	Soil	EDTA	DTPA
1	USSE-131	0,11	0,12
2	USSE-141	0,12	0,12
3	USSE-151	0,00	0,08
4	USSE-195	0,45	0,16
5	USSE-196	0,40	0,10
6	USSE-205	0,70	0,22
7	USSE-213	0,40	0,04
8	USSE-215	0,15	0,04
9	USSE-217	0,40	0,07
10	USSE-229	0,70	0,20
11	USSE-231	0,50	0,08
12	USSE-239	0,40	0,16
13	USSE-245	0,35	0,15
14	USSE-247	0,70	0,24
15	USSE-249	0,50	0,24
16	USSE-250	0,40	0,19
17	USSE-251	0,15	0,08
18	USSE-255	0,40	0,10
19	USSE-257	0,30	0,05
20	USSE-259	0,40	0,08
21	USSE-261	0,35	0,10
22	USSE-265	0,30	0,06
23	USSE-279	0,35	0,10
24	USSE-281	0,40	0,04
25	USSE-291	0,30	0,06

nº	Soil	EDTA	DTPA
26	USSE-292	0,35	0,06
27	USSE-307	0,30	0,05
28	USSE-315	0,30	0,05
29	USSE-317	0,40	0,08
30	USSE-323	0,30	0,05
31	USSE-333	0,20	0,08
32	USSE-335	0,30	0,07
33	USSE-337	0,30	0,06
34	USSE-349	0,30	0,06
35	USSE-351	0,40	0,04
36	USSE-353	0,45	0,04
37	USSE-355	0,25	0,06
38	USSE-363	0,10	0,06
39	USSE-365	0,40	0,08
40	USSE-369	0,40	0,10
41	USSE-381	0,40	0,16
42	USSE-383	0,70	0,41
43	USSE-387	0,35	0,18
44	USSE-389	0,50	0,17
45	USSE-397	0,40	0,10
46	USSE-409	0,50	0,08
47	USSE-413	0,10	0,08
48	USSE-423	0,70	0,29
49	USSE-431	0,50	0,13
50	USSE-437	0,40	0,06

Tabla 3: Cantidades extraídas de Cd por ambos extractantes.

Relación entre las cantidades extraídas de Cd por ambos extractantes

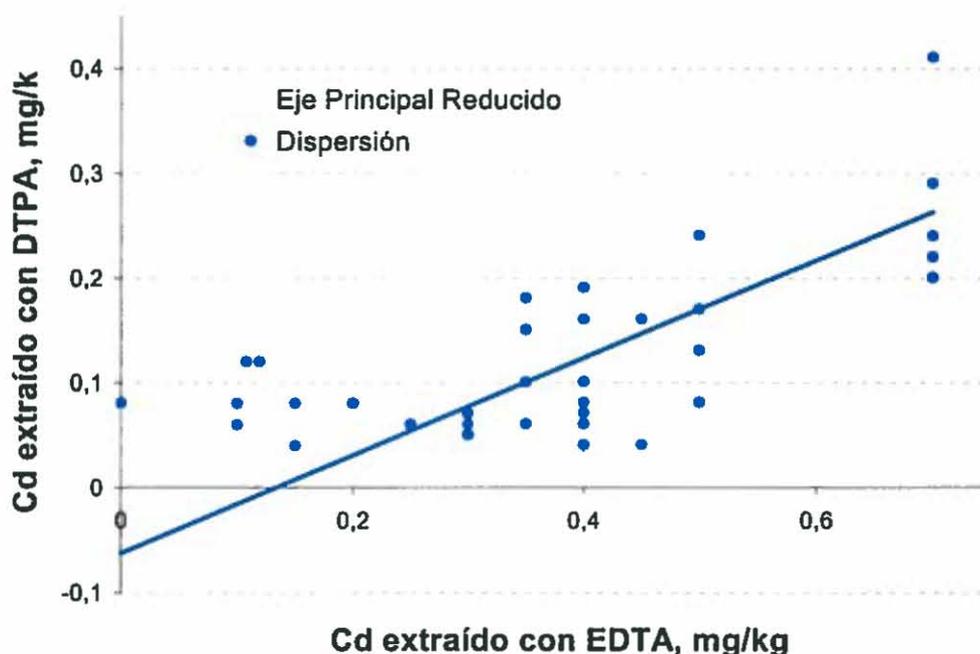


Figura 9.- Representación del eje principal reducido para el Cd.

Cd: Ecuación del eje principal reducido: $y = 0.456 x - 0.063$

Coefficiente de correlación (r); $r = 0.635$

Probabilidad de no correlación (p); $p < 0.001$

En la figura 8 se observa una cierta correlación entre las cantidades extraídas por ambos extractantes, y según Fisher la significación es muy alta según el coeficiente de correlación de la recta de regresión de la nube de puntos (teniendo en cuenta el n° de grados de libertad, que en este caso es 48).

La cantidad de metal extraído es mucho mayor cuando se usa EDTA, como pasa en casi todos los metales estudiados, por ello es más ampliamente utilizado el método de extracción con EDTA que con DTPA para determinar el contenido de metales biodisponibles. No quiere decir esto que no sea útil las extracciones con DTPA, pues el contenido de cadmio en los tejidos de las plantas está relacionado con la cantidad del metal extraído con DTPA (Adriano, 1986).

Los valores obtenidos mediante estas extracciones no nos informan de si el contenido en este metal está dentro de los valores permitidos para que no se considere que el suelo está contaminado por éste, pues los datos de que se disponen se refieren al contenido total en el metal, no al disponible.

Los factores que afectan a la movilidad y disponibilidad del cadmio en suelos son el pH, la materia orgánica, potencial redox, especies de plantas y cultivos, etc. por lo que la cantidad de Cd extraído con estos complejantes no se correlaciona muy bien con la cantidad total de Cd en el suelo.

Cr en suelos

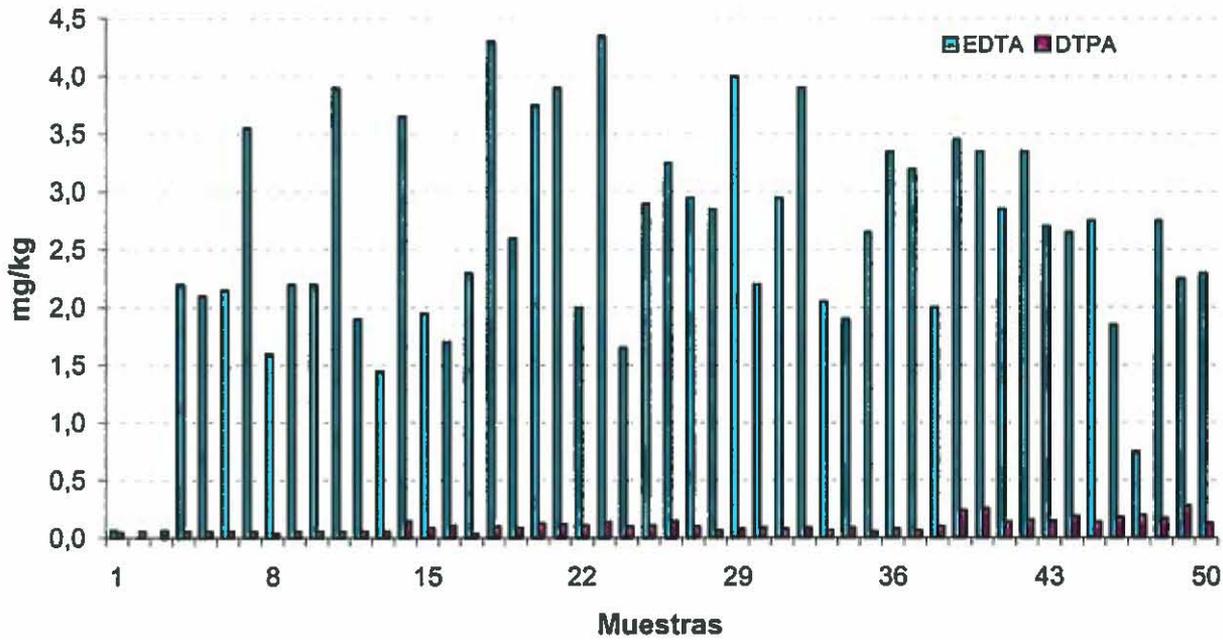


Figura 10.- Comparación de las cantidades extraídas de Cr por los dos complejantes.

Nº	Soil	EDTA	DTPA
1	USSE-131	0,07	0,05
2	USSE-141	0,00	0,06
3	USSE-151	0,00	0,07
4	USSE-195	2,20	0,06
5	USSE-196	2,10	0,06
6	USSE-205	2,15	0,06
7	USSE-213	3,55	0,06
8	USSE-215	1,60	0,04
9	USSE-217	2,20	0,06
10	USSE-229	2,20	0,06
11	USSE-231	3,90	0,06
12	USSE-239	1,90	0,06
13	USSE-245	1,45	0,06
14	USSE-247	3,65	0,15
15	USSE-249	1,95	0,09
16	USSE-250	1,70	0,11
17	USSE-251	2,30	0,04
18	USSE-255	4,30	0,10
19	USSE-257	2,60	0,09
20	USSE-259	3,75	0,13
21	USSE-261	3,90	0,12
22	USSE-265	2,00	0,11
23	USSE-279	4,35	0,14
24	USSE-281	1,65	0,10
25	USSE-291	2,90	0,11

nº	Soil	EDTA	DTPA
26	USSE-292	3,25	0,15
27	USSE-307	2,95	0,10
28	USSE-315	2,85	0,07
29	USSE-317	4,00	0,08
30	USSE-323	2,20	0,09
31	USSE-333	2,95	0,08
32	USSE-335	3,90	0,09
33	USSE-337	2,05	0,07
34	USSE-349	1,90	0,09
35	USSE-351	2,65	0,06
36	USSE-353	3,35	0,08
37	USSE-355	3,20	0,07
38	USSE-363	2,00	0,10
39	USSE-365	3,45	0,24
40	USSE-369	3,35	0,26
41	USSE-381	2,85	0,14
42	USSE-383	3,35	0,16
43	USSE-387	2,70	0,15
44	USSE-389	2,65	0,19
45	USSE-397	2,75	0,14
46	USSE-409	1,85	0,18
47	USSE-413	0,75	0,20
48	USSE-423	2,75	0,17
49	USSE-431	2,25	0,28
50	USSE-437	2,30	0,13

Tabla 4: Cantidades extraídas de Cr por ambos extractantes.

Relación entre las cantidades extraídas de Cr por ambos extractantes

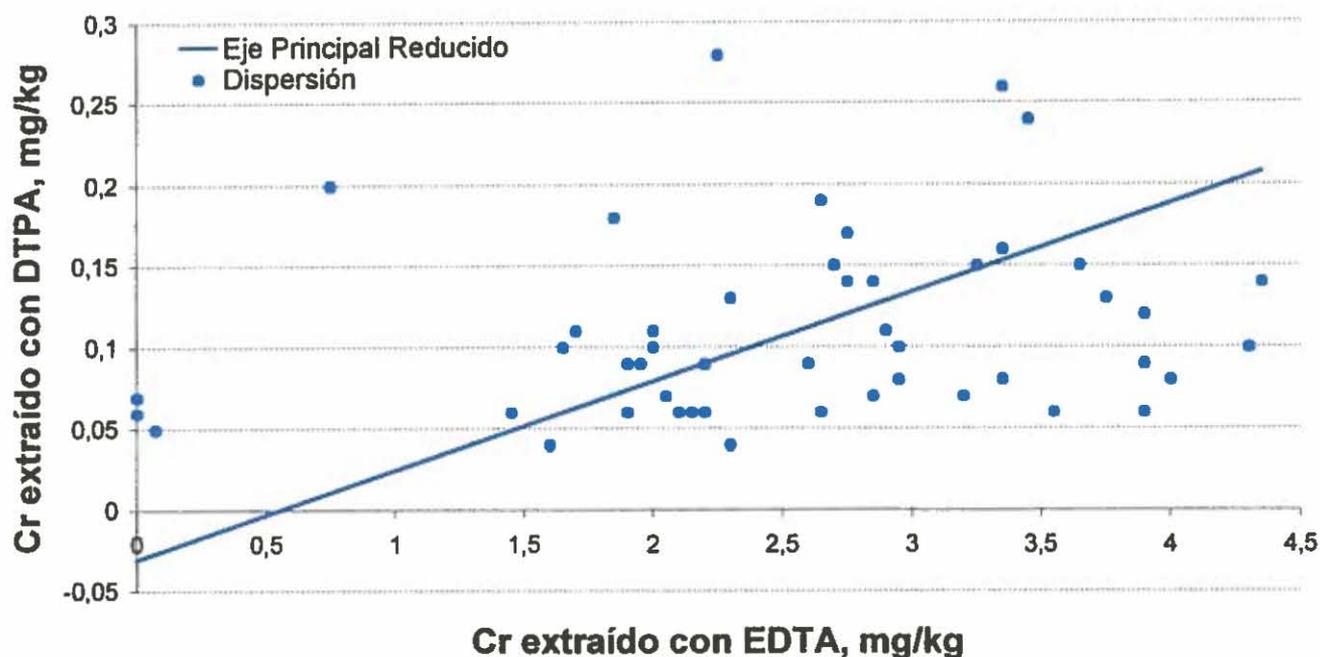


Figura 11.- Representación del eje principal reducido para el Cr.

Cr: Ecuación del eje principal reducido: $y = 0.055x - 0.030$

Coefficiente de correlación (r); $r = 0.225$
 Probabilidad de no correlación (p); $p > 0.1$

El Cr es un metal pesado muy estable en los suelos frente a los factores ambientales, dependiendo su estado muy directamente del pH y potencial redox (El-Bassam et al, 1975). No se ha conseguido demostrar que el cromo sea un elemento esencial para las plantas, pero sí para los animales. Este elemento se caracteriza por ser un agente mutágeno y cancerígeno. Su exceso provoca hemorragias gastrointestinales y trastornos renales. Se observa claramente que las cantidades extraídas por ambos extractantes no se correlacionan, y que el DTPA no extrae prácticamente nada de Cr, por lo que es menos conveniente su utilización para medir la disponibilidad de este metal. El valor del coeficiente de correlación no es significativo, pues tiene un valor muy bajo, y la probabilidad de que esa correlación observada proceda de una selección causal es alta.

Cu en suelos

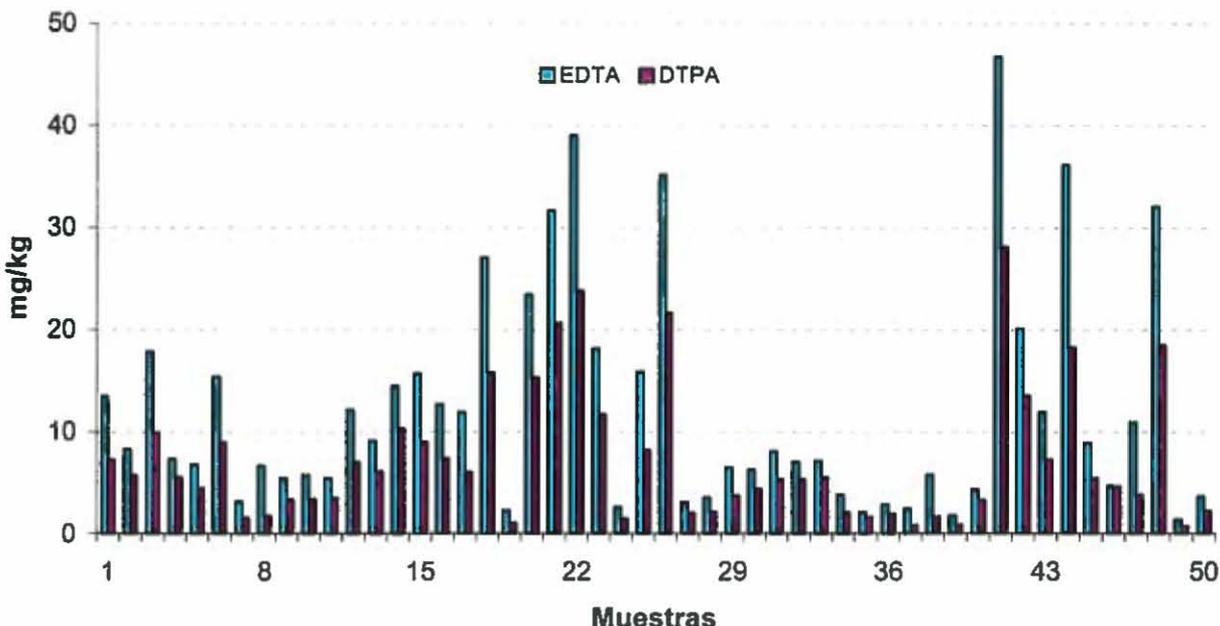


Figura 12.- Comparación de las cantidades extraídas de Cu por los dos complejantes.

nº	Soil	EDTA	DTPA
1	USSE-131	13,49	7,22
2	USSE-141	8,28	5,73
3	USSE-151	17,90	9,95
4	USSE-195	7,35	5,54
5	USSE-196	6,80	4,47
6	USSE-205	15,40	8,96
7	USSE-213	3,15	1,54
8	USSE-215	6,65	1,78
9	USSE-217	5,45	3,33
10	USSE-229	5,75	3,39
11	USSE-231	5,45	3,51
12	USSE-239	12,15	7,03
13	USSE-245	9,15	6,15
14	USSE-247	14,50	10,31
15	USSE-249	15,75	9,00
16	USSE-250	12,75	7,40
17	USSE-251	11,95	6,09
18	USSE-255	27,10	15,84
19	USSE-257	2,30	1,07
20	USSE-259	23,45	15,33
21	USSE-261	31,70	20,68
22	USSE-265	39,00	23,84
23	USSE-279	18,20	11,72
24	USSE-281	2,65	1,45
25	USSE-291	15,95	8,24

nº	Soil	EDTA	DTPA
26	USSE-292	35,15	21,68
27	USSE-307	3,10	2,04
28	USSE-315	3,55	2,12
29	USSE-317	6,50	3,77
30	USSE-323	6,25	4,43
31	USSE-333	8,05	5,37
32	USSE-335	7,05	5,31
33	USSE-337	7,15	5,53
34	USSE-349	3,80	2,11
35	USSE-351	2,10	1,62
36	USSE-353	2,85	1,96
37	USSE-355	2,45	0,83
38	USSE-363	5,80	1,68
39	USSE-365	1,80	0,90
40	USSE-369	4,35	3,33
41	USSE-381	46,75	28,16
42	USSE-383	20,15	13,61
43	USSE-387	11,95	7,29
44	USSE-389	36,15	18,34
45	USSE-397	8,95	5,45
46	USSE-409	4,70	4,63
47	USSE-413	10,95	3,82
48	USSE-423	32,05	18,55
49	USSE-431	1,40	0,75
50	USSE-437	3,65	2,32

Tabla 5: Cantidades extraídas de Cu por ambos extractantes.

Relación entre las cantidades extraídas de Cu por ambos extractantes

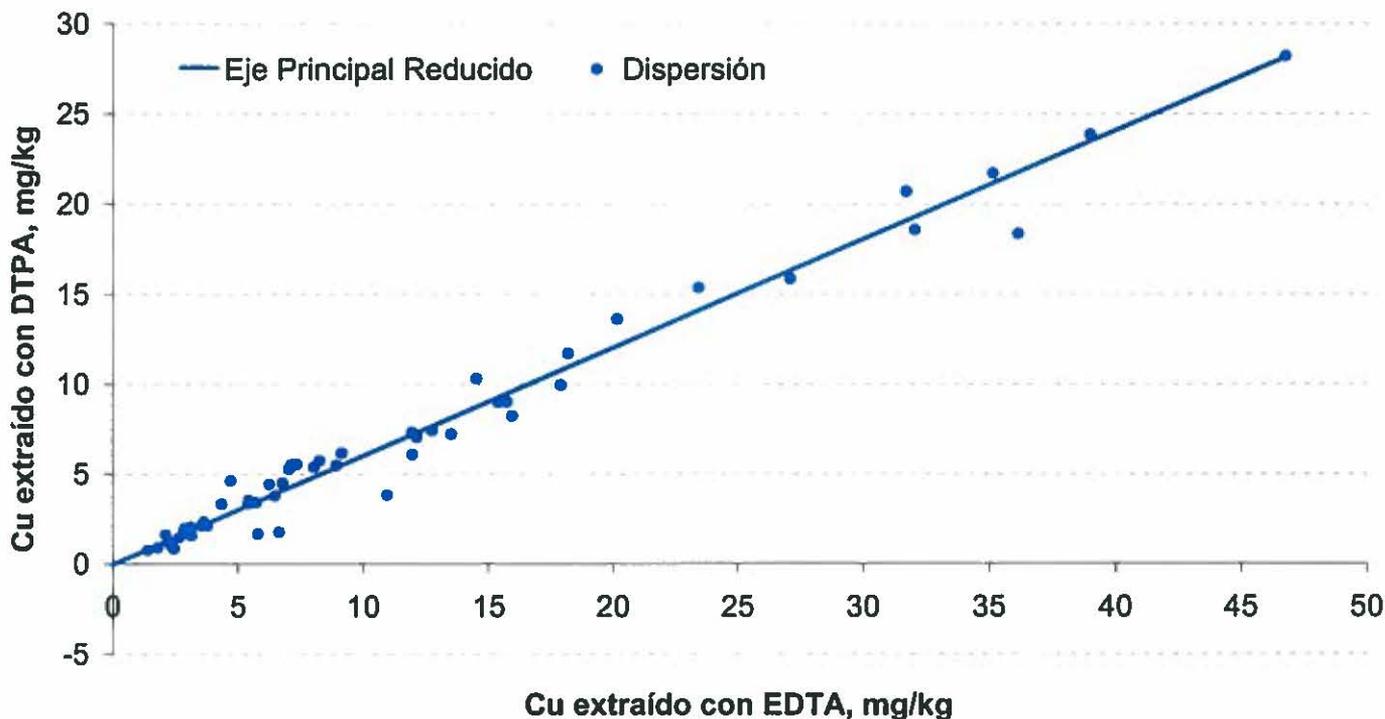


Figura 13.- Representación del eje principal reducido para el Cu.

Cu: Ecuación del eje principal reducido: $y = 0.602x - 0.031$

Coefficiente de correlación (r); $r = 0.988$

Probabilidad de no correlación (p); $p < 0.001$

El cobre es esencial tanto para las plantas como para los animales, pero a dosis altas puede resultar tóxico. Su exceso provoca en los seres humanos, entre otras alteraciones, necrosis hepática y hemorragias gastrointestinales.

El cobre en el suelo se encuentra normalmente como Cu^{2+} , formando parte de las estructuras cristalinas de los minerales primarios que todavía no han sufrido el proceso de la edafización y de los minerales secundarios (por ello es considerado como uno de los elementos traza menos movibles), también se encuentra en menor cantidad adsorbido como catión intercambiable al complejo coloidal arcilloso y en la disolución del suelo, luego según la situación edáfica habrá más o menos cantidad disponible (Ginés Navarro, 2003).

Al comparar los dos métodos de extracción se obtiene una correlación muy buena; en este caso también se extraen menores cantidades del metal cuando se utiliza DTPA como extractante, pero la eficacia relativa de este reactivo en comparación con el EDTA es mayor que en los casos anteriores.

Fe en suelos

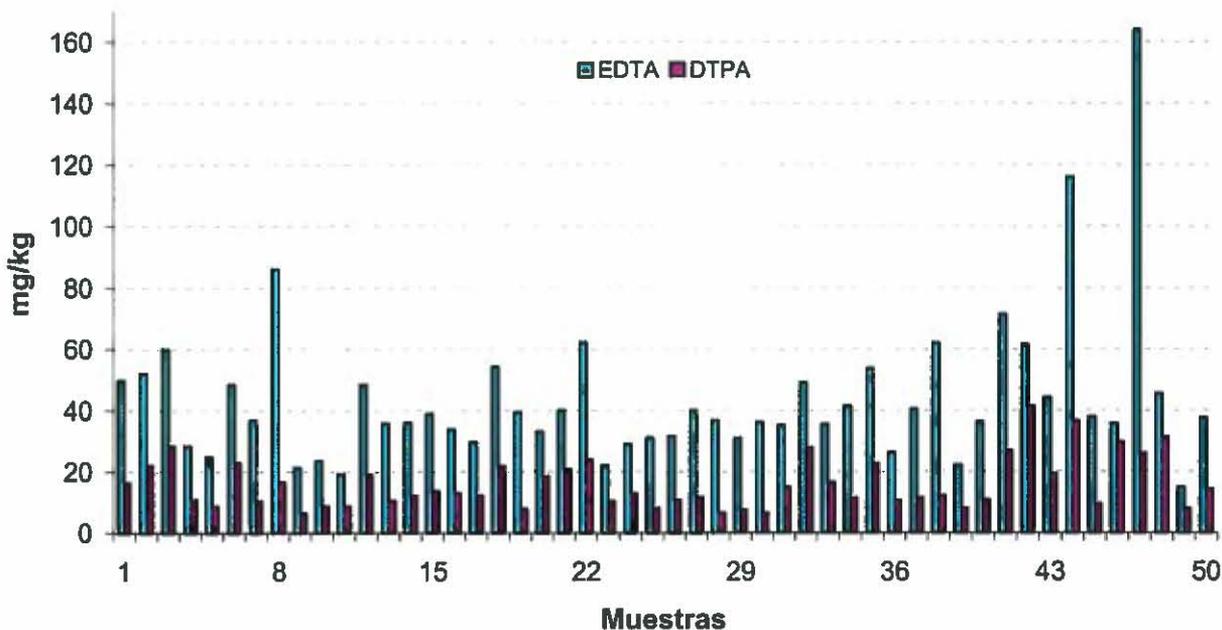


Figura 14.- Comparación de las cantidades extraídas de Fe por los dos complejantes.

n°	Soil	EDTA	DTPA
1	USSE-131	50,00	16,49
2	USSE-141	52,15	22,20
3	USSE-151	60,20	28,36
4	USSE-195	28,50	10,95
5	USSE-196	24,95	8,77
6	USSE-205	48,45	23,16
7	USSE-213	37,00	10,58
8	USSE-215	86,15	16,86
9	USSE-217	21,40	6,52
10	USSE-229	23,70	8,87
11	USSE-231	19,30	8,81
12	USSE-239	48,65	19,10
13	USSE-245	35,95	10,70
14	USSE-247	36,20	12,25
15	USSE-249	39,10	13,73
16	USSE-250	33,95	13,04
17	USSE-251	29,75	12,24
18	USSE-255	54,40	22,06
19	USSE-257	39,45	7,99
20	USSE-259	33,15	18,54
21	USSE-261	40,25	20,88
22	USSE-265	62,40	24,03
23	USSE-279	22,30	10,50
24	USSE-281	29,20	12,95
25	USSE-291	31,15	8,14

n°	Soil	EDTA	DTPA
26	USSE-292	31,65	10,78
27	USSE-307	40,25	11,78
28	USSE-315	36,80	6,68
29	USSE-317	31,00	7,67
30	USSE-323	36,45	6,46
31	USSE-333	35,15	15,00
32	USSE-335	49,05	27,87
33	USSE-337	35,65	16,55
34	USSE-349	41,60	11,44
35	USSE-351	53,90	22,70
36	USSE-353	26,50	10,74
37	USSE-355	40,65	11,71
38	USSE-363	62,30	12,35
39	USSE-365	22,35	8,12
40	USSE-369	36,35	10,91
41	USSE-381	71,30	26,90
42	USSE-383	61,60	41,57
43	USSE-387	44,35	19,46
44	USSE-389	116,15	36,71
45	USSE-397	37,85	9,47
46	USSE-409	35,75	29,75
47	USSE-413	164,15	26,09
48	USSE-423	45,50	31,32
49	USSE-431	14,95	7,89
50	USSE-437	37,70	14,34

Tabla 6: Cantidades extraídas de Fe por ambos extractantes.

Relación entre las cantidades extraídas de Fe por ambos extractantes

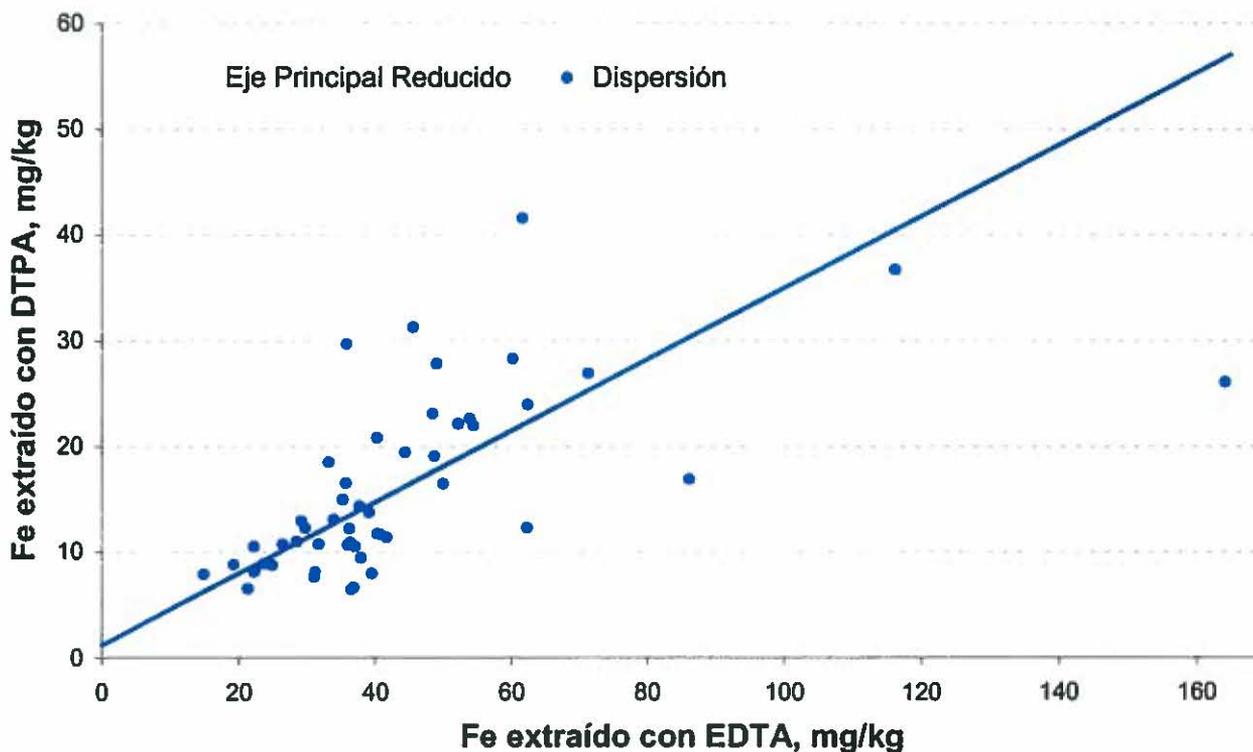


Figura 15.- Representación del eje principal reducido del Fe.

Fe: Ecuación del eje principal reducido: $y = 0.338 x + 1.178$

Coefficiente de correlación (r); $r = 0.607$
 Probabilidad de no correlación (p); $p < 0.001$

El hierro no es considerado potencialmente tóxico, la importancia de su estudio se debe a que es muy importante como nutriente mineral en el suelo. La cantidad total de Fe en el suelo no es indicadora de su disponibilidad para las plantas, pues tiende a formar compuestos insolubles (Ginés Navarro, 2003), por ello es muy útil en este caso la extracción con complejantes.

Al comparar los dos extractantes se observa que se correlacionan, con una significación similar a la encontrada para el Cd.

La relación entre las medias de las concentraciones extraídas con DTPA y EDTA es 0.365 (Tabla 2), valor parecido al de la pendiente de la recta eje principal reducido (lógicamente), lo que quiere decir que con EDTA se extrae más cantidad de Fe que con DTPA, como se puede observar también en la figura 14. También en este aspecto el comportamiento del Fe es similar al Cd.

Mn en suelos

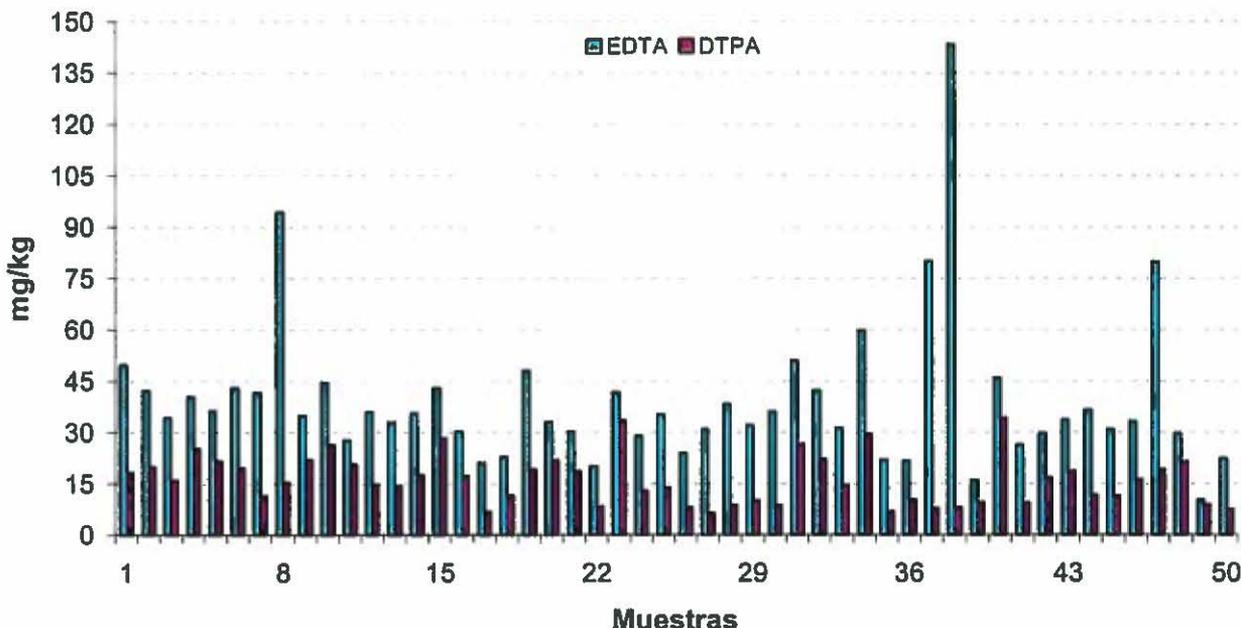


Figura 16.- Comparación de las cantidades extraídas de Mn por los dos complejantes.

nº	Soil	EDTA	DTPA
1	USSE-131	49,75	18,50
2	USSE-141	42,30	19,95
3	USSE-151	34,50	16,20
4	USSE-195	40,45	25,30
5	USSE-196	36,30	21,80
6	USSE-205	43,10	19,80
7	USSE-213	41,70	11,62
8	USSE-215	94,35	15,40
9	USSE-217	35,05	22,05
10	USSE-229	44,55	26,45
11	USSE-231	27,75	20,90
12	USSE-239	36,00	14,71
13	USSE-245	33,05	14,44
14	USSE-247	35,70	17,55
15	USSE-249	43,10	28,50
16	USSE-250	30,45	17,22
17	USSE-251	21,15	6,85
18	USSE-255	22,90	11,57
19	USSE-257	48,05	19,20
20	USSE-259	33,15	21,95
21	USSE-261	30,45	18,80
22	USSE-265	20,15	8,39
23	USSE-279	41,90	33,60
24	USSE-281	29,10	12,86
25	USSE-291	35,35	13,84

nº	Soil	EDTA	DTPA
26	USSE-292	24,05	8,05
27	USSE-307	30,95	6,49
28	USSE-315	38,35	8,73
29	USSE-317	32,25	10,07
30	USSE-323	36,10	8,75
31	USSE-333	51,10	26,60
32	USSE-335	42,35	22,25
33	USSE-337	31,40	14,64
34	USSE-349	59,90	29,60
35	USSE-351	21,95	6,87
36	USSE-353	21,70	10,37
37	USSE-355	80,00	7,90
38	USSE-363	143,50	8,06
39	USSE-365	16,05	9,58
40	USSE-369	45,95	34,25
41	USSE-381	26,40	9,43
42	USSE-383	29,80	16,71
43	USSE-387	33,75	18,71
44	USSE-389	36,65	11,68
45	USSE-397	31,00	11,42
46	USSE-409	33,30	16,37
47	USSE-413	79,95	19,22
48	USSE-423	29,80	21,51
49	USSE-431	10,25	8,81
50	USSE-437	22,35	7,57

Tabla 7: Cantidades extraídas de Mn por ambos extractantes.

Relación entre las cantidades extraídas de Mn por ambos extractantes

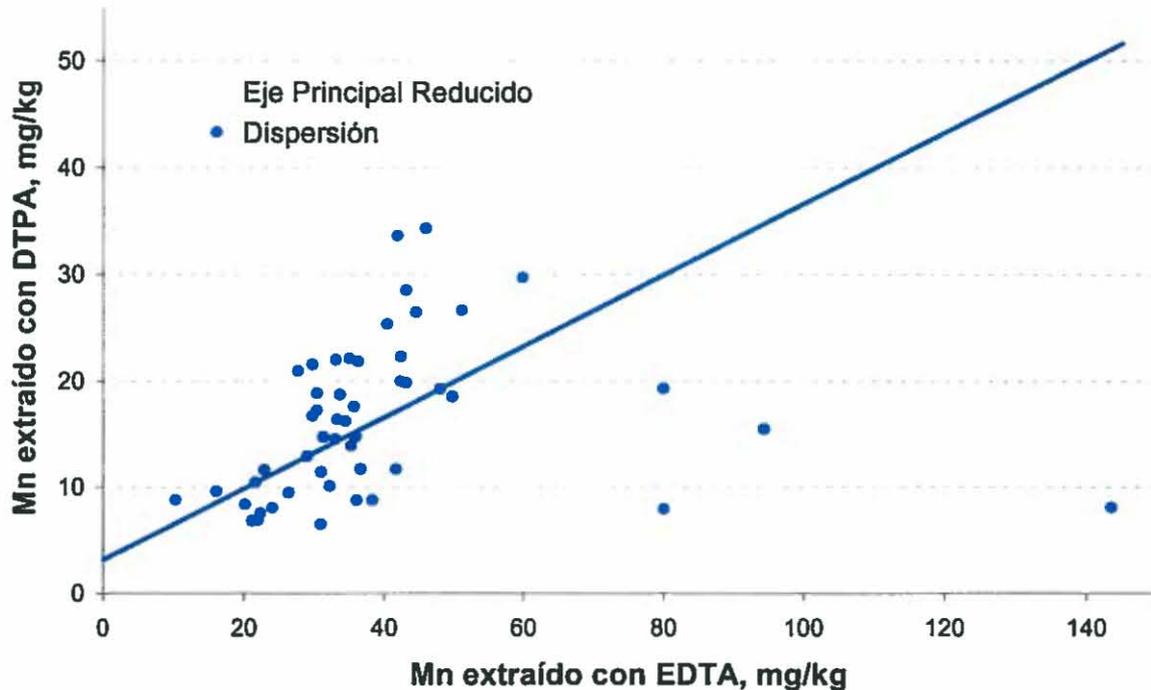


Figura 17.- Representación del eje principal reducido para el Mn.

Mn: Ecuación del eje principal reducido: $y = 0.334 x + 3.115$

Coefficiente de correlación (r); $r = 0.141$
 Probabilidad de no correlación (p); $p > 0.1$

El Mn en el suelo es originado principalmente por la descomposición de las rocas ferromagnéticas. Al igual que el Fe, las cantidades totales de Mn en el suelo no pueden considerarse como una indicación de su disponibilidad para las plantas, puesto que existen muchos factores que afectan a su movilidad (Ginés Navarro, 2003). El manganeso tampoco es considerado un elemento potencialmente tóxico en los suelos, pero es esencial para la nutrición vegetal.

Al observar la figura 16 se observa una pequeña correlación entre los dos extractantes, pero el coeficiente obtenido es muy bajo por lo que la correlación no es significativa a efectos estadísticos, similarmente a lo observado para el Cr, aunque el DTPA es comparativamente más eficaz que lo que era para el Cr.

Ni en suelos

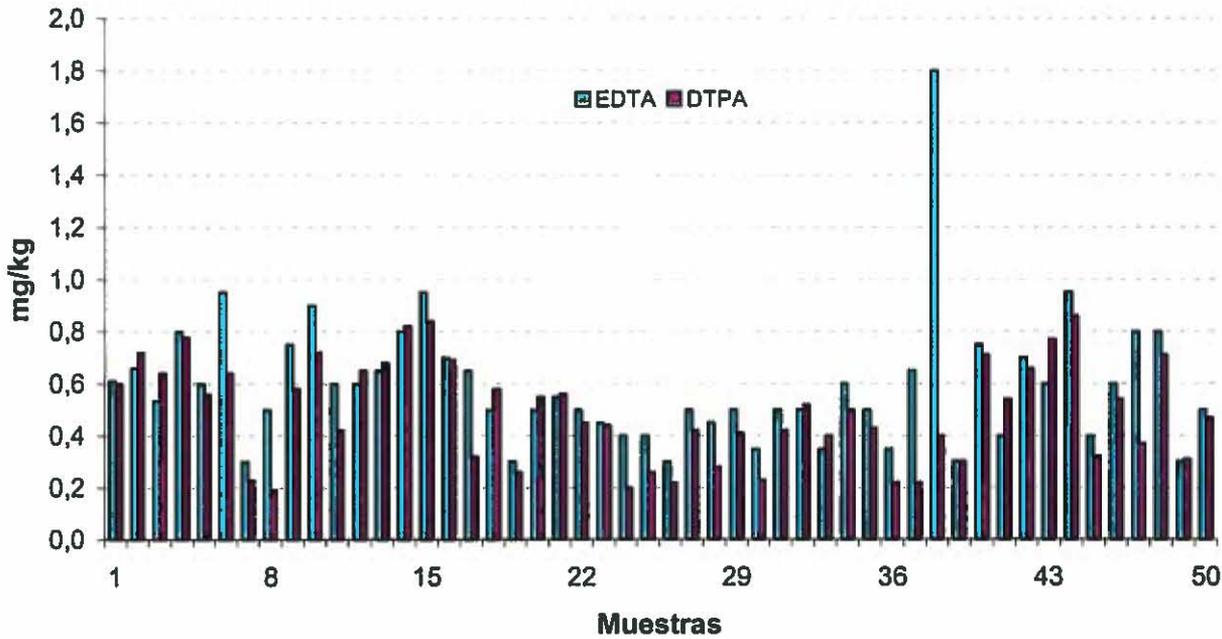


Figura 18.- Comparación de las cantidades extraídas de Ni por los dos complejantes.

nº	Soil	EDTA	DTPA	nº	Soil	EDTA	DTPA
1	USSE-131	0,61	0,60	26	USSE-292	0,30	0,22
2	USSE-141	0,66	0,72	27	USSE-307	0,50	0,42
3	USSE-151	0,53	0,64	28	USSE-315	0,45	0,28
4	USSE-195	0,80	0,78	29	USSE-317	0,50	0,41
5	USSE-196	0,60	0,56	30	USSE-323	0,35	0,23
6	USSE-205	0,95	0,64	31	USSE-333	0,50	0,42
7	USSE-213	0,30	0,23	32	USSE-335	0,50	0,52
8	USSE-215	0,50	0,19	33	USSE-337	0,35	0,40
9	USSE-217	0,75	0,58	34	USSE-349	0,60	0,50
10	USSE-229	0,90	0,72	35	USSE-351	0,50	0,43
11	USSE-231	0,60	0,42	36	USSE-353	0,35	0,22
12	USSE-239	0,60	0,65	37	USSE-355	0,65	0,22
13	USSE-245	0,65	0,68	38	USSE-363	1,80	0,40
14	USSE-247	0,80	0,82	39	USSE-365	0,30	0,30
15	USSE-249	0,95	0,84	40	USSE-369	0,75	0,71
16	USSE-250	0,70	0,69	41	USSE-381	0,40	0,54
17	USSE-251	0,65	0,32	42	USSE-383	0,70	0,66
18	USSE-255	0,50	0,58	43	USSE-387	0,60	0,77
19	USSE-257	0,30	0,26	44	USSE-389	0,95	0,86
20	USSE-259	0,50	0,55	45	USSE-397	0,40	0,32
21	USSE-261	0,55	0,56	46	USSE-409	0,60	0,54
22	USSE-265	0,50	0,45	47	USSE-413	0,80	0,37
23	USSE-279	0,45	0,44	48	USSE-423	0,80	0,71
24	USSE-281	0,40	0,20	49	USSE-431	0,30	0,31
25	USSE-291	0,40	0,26	50	USSE-437	0,50	0,47

Tabla 8: Cantidades extraídas de Ni por ambos extractantes.

Relación entre las cantidades extraídas de Ni por ambos extractantes

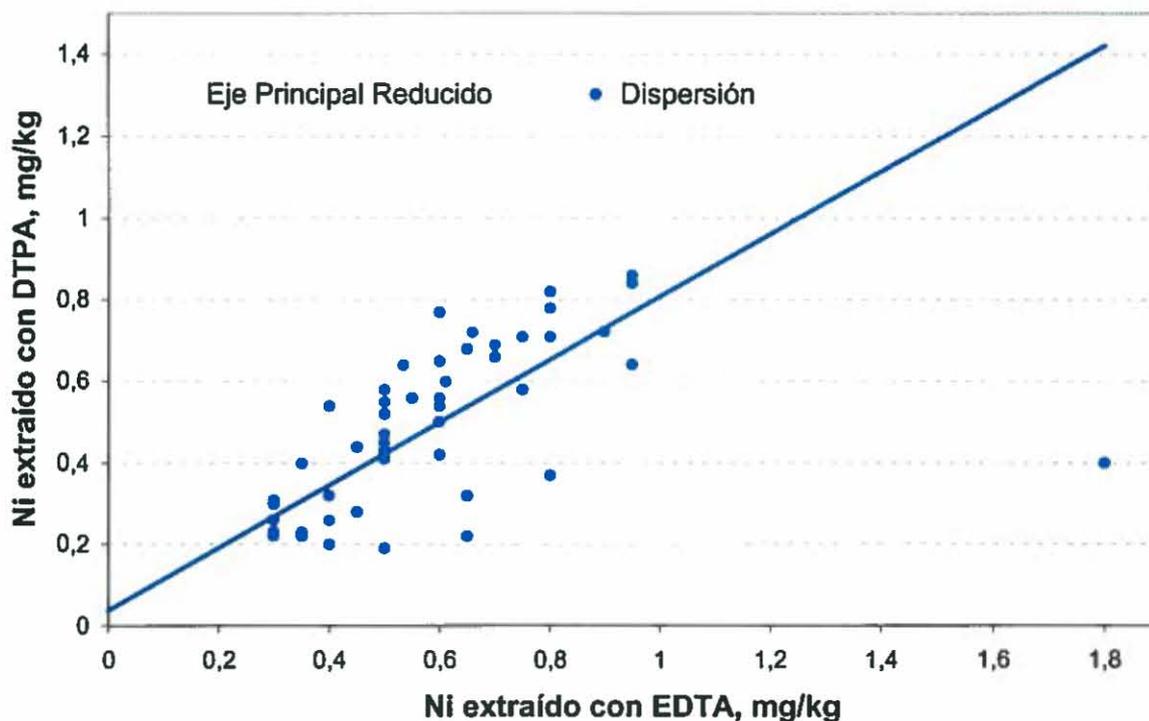


Figura 19.- Representación del eje principal reducido para el Ni.

Ni: Ecuación del eje principal reducido: $y = 0.769 x + 0.037$

Coefficiente de correlación (r); $r = 0.502$
 Probabilidad de no correlación (p); $p < 0.001$

Se ha podido demostrar que este elemento es esencial para algunos microorganismos, pero su esencialidad en otros seres vivos es cuestionable. Entre sus posibles efectos negativos sobre los seres humanos, destaca su carácter como agente cancerígeno. La mayor parte de las rocas de la corteza terrestre contienen Ni, variando según el tipo de roca. La distribución de Ni, Co y Fe presenta gran similitud en la corteza terrestre, yendo en Ni asociado en suelos a los óxidos de Fe y Mn (Norris, 1975).

De los factores que más afectan a la movilidad y disponibilidad del níquel se encuentran el pH, contenido en materia orgánica y textura del suelo.

En la figura 18 se observa una buena correlación entre los dos extractantes, y la relación entre ellos es muy parecida, extrayéndose casi tanto Ni en DTPA como en EDTA (obsérvese también la pendiente de la recta del eje principal reducido, y la relación entre las medias de los dos extractantes, Tabla 2).

Pb en suelos

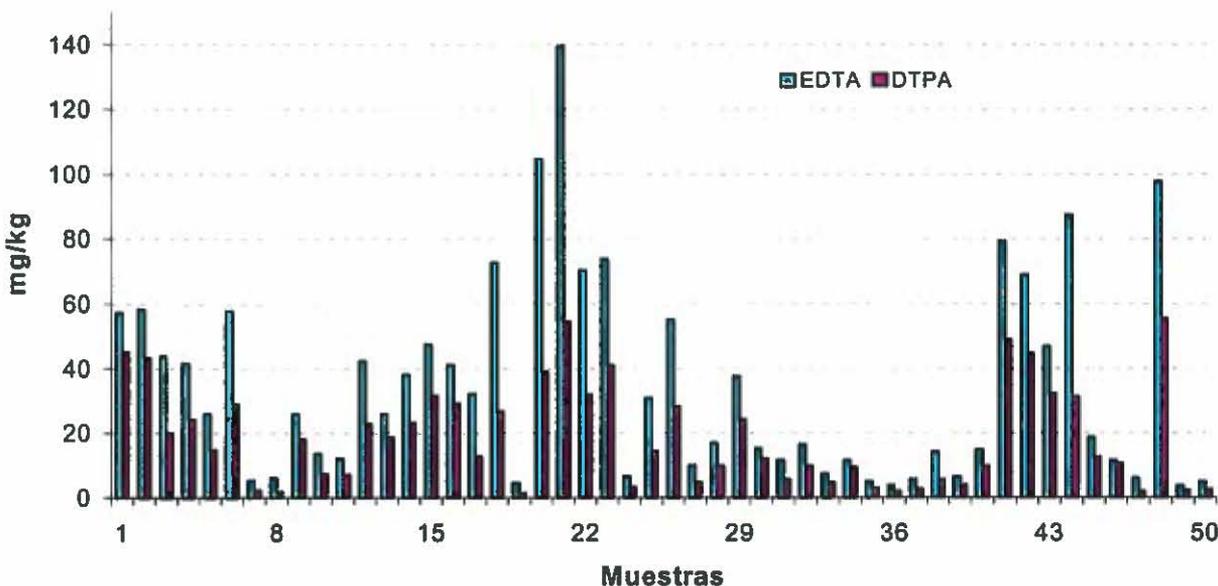


Figura 20.- Comparación de las cantidades extraídas de Pb por los dos complejantes.

n°	Soil	EDTA	DTPA
1	USSE-131	57,41	45,25
2	USSE-141	58,46	43,30
3	USSE-151	43,90	20,15
4	USSE-195	41,70	24,22
5	USSE-196	26,05	14,86
6	USSE-205	57,80	29,00
7	USSE-213	5,40	2,37
8	USSE-215	6,15	1,92
9	USSE-217	25,85	18,10
10	USSE-229	13,70	7,43
11	USSE-231	12,15	7,15
12	USSE-239	42,25	22,89
13	USSE-245	26,00	18,82
14	USSE-247	38,15	23,32
15	USSE-249	47,50	31,67
16	USSE-250	41,20	29,28
17	USSE-251	32,30	12,87
18	USSE-255	72,80	26,84
19	USSE-257	4,70	1,48
20	USSE-259	104,60	38,95
21	USSE-261	139,55	54,60
22	USSE-265	70,50	31,90
23	USSE-279	73,90	40,90
24	USSE-281	6,70	3,35
25	USSE-291	31,00	14,44

n°	Soil	EDTA	DTPA
26	USSE-292	55,25	28,41
27	USSE-307	10,10	4,82
28	USSE-315	17,05	9,89
29	USSE-317	37,60	24,36
30	USSE-323	15,35	12,15
31	USSE-333	11,85	5,81
32	USSE-335	16,70	9,84
33	USSE-337	7,40	4,80
34	USSE-349	11,55	9,57
35	USSE-351	5,05	3,17
36	USSE-353	3,90	2,11
37	USSE-355	5,90	2,83
38	USSE-363	14,35	5,71
39	USSE-365	6,50	4,02
40	USSE-369	14,90	9,75
41	USSE-381	79,35	49,00
42	USSE-383	69,15	44,70
43	USSE-387	46,85	32,40
44	USSE-389	87,65	31,35
45	USSE-397	18,70	12,68
46	USSE-409	11,70	10,69
47	USSE-413	6,05	2,22
48	USSE-423	97,75	55,50
49	USSE-431	3,65	2,27
50	USSE-437	5,02	2,75

Tabla 9: Cantidades extraídas de Pb por ambos extractantes.

Relación entre las cantidades extraídas de Pb por ambos extractantes

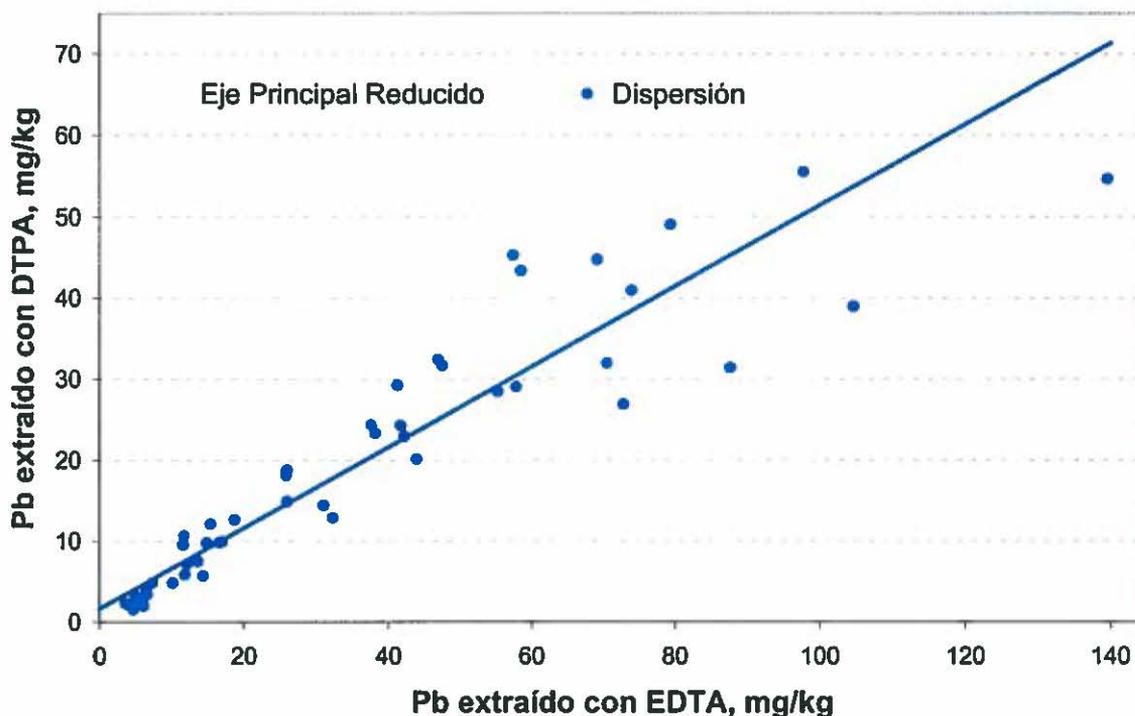


Figura 21.- Representación del eje principal reducido para el Pb.

Pb: Ecuación del eje principal reducido: $y = 0.498x + 1.604$

Coefficiente de correlación (r); $r = 0.929$
 Probabilidad de no correlación (p); $p < 0.001$

Las características geoquímicas del Pb lo hacen similar al grupo de metales alcalinos divalentes en la tierra, por lo que puede reemplazar al K, Ba, Sr y a veces al Ca en minerales y lugares de absorción.

El Pb no es esencial para el desarrollo de los seres vivos, pero los efectos nocivos que provoca su exceso son bien conocidos desde hace varios milenios. Los principales efectos que produce su toxicidad en los humanos son alteraciones del sistema nervioso (saturnismo).

Se observa una significación alta al comparar ambos extractantes, los valores más altos en los suelos estudiados corresponden a muestras tomadas en los Jardines del valle y en la Plaza Refinadores, zonas próximas al intenso tráfico rodado. Como en el caso del Cu, aunque hay una correlación muy alta entre ambos extractantes, el DTPA extrae significativamente menos Pb que el EDTA (pendiente 0.5, comparable a la encontrada para el Cu, 0.6).

Zn en suelos

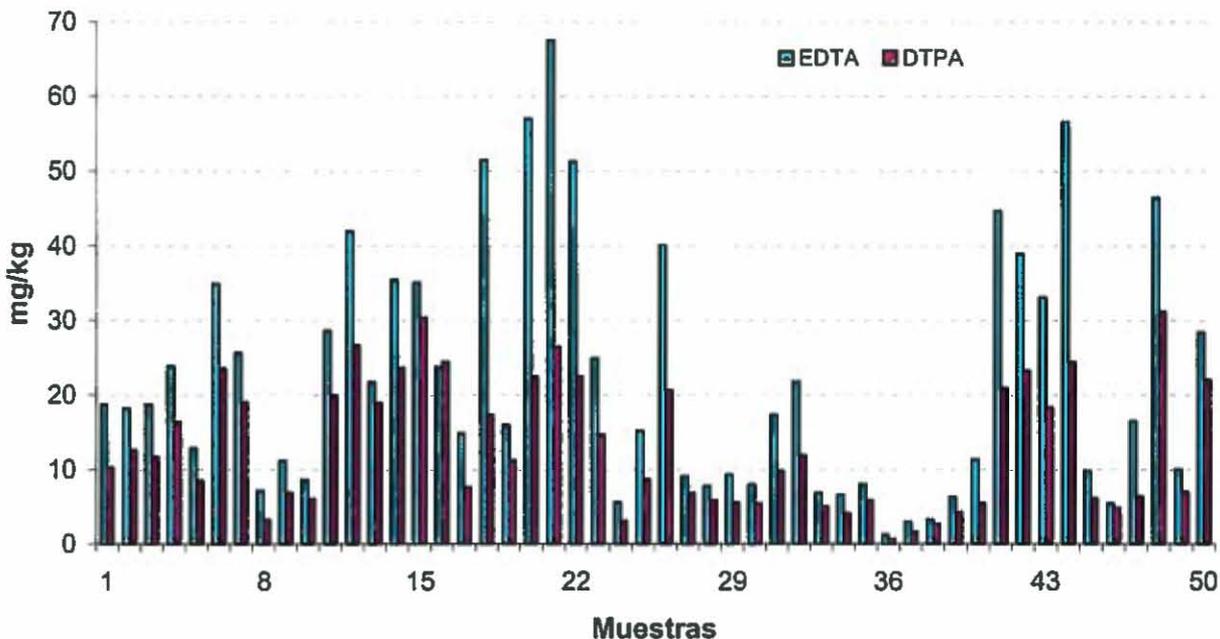


Figura 22.- Comparación de las cantidades extraídas de Zn por los dos complejantes.

n°	Soil	EDTA	DTPA
1	USSE-131	18,75	10,30
2	USSE-141	18,25	12,65
3	USSE-151	18,75	11,80
4	USSE-195	23,90	16,45
5	USSE-196	12,90	8,60
6	USSE-205	35,00	23,60
7	USSE-213	25,70	19,05
8	USSE-215	7,25	3,36
9	USSE-217	11,20	6,90
10	USSE-229	8,65	6,05
11	USSE-231	28,65	20,00
12	USSE-239	42,00	26,75
13	USSE-245	21,75	18,95
14	USSE-247	35,50	23,65
15	USSE-249	35,20	30,45
16	USSE-250	23,80	24,50
17	USSE-251	14,90	7,68
18	USSE-255	51,50	17,40
19	USSE-257	15,95	11,28
20	USSE-259	57,00	22,50
21	USSE-261	67,50	26,50
22	USSE-265	51,25	22,55
23	USSE-279	25,00	14,70
24	USSE-281	5,60	3,07
25	USSE-291	15,20	8,75

n°	Soil	EDTA	DTPA
26	USSE-292	40,15	20,65
27	USSE-307	9,10	6,88
28	USSE-315	7,85	5,89
29	USSE-317	9,35	5,57
30	USSE-323	8,05	5,48
31	USSE-333	17,40	9,88
32	USSE-335	21,85	11,99
33	USSE-337	6,90	5,08
34	USSE-349	6,60	4,21
35	USSE-351	8,10	5,91
36	USSE-353	1,25	0,70
37	USSE-355	3,05	1,60
38	USSE-363	3,30	2,75
39	USSE-365	6,30	4,29
40	USSE-369	11,40	5,53
41	USSE-381	44,75	21,00
42	USSE-383	39,00	23,30
43	USSE-387	33,15	18,35
44	USSE-389	56,60	24,45
45	USSE-397	9,85	6,18
46	USSE-409	5,45	4,83
47	USSE-413	16,50	6,48
48	USSE-423	46,50	31,25
49	USSE-431	10,05	7,02
50	USSE-437	28,50	22,10

Tabla 10: Cantidades extraídas de Zn por ambos extractantes.

Relación entre las cantidades extraídas de Zn por ambos extractantes

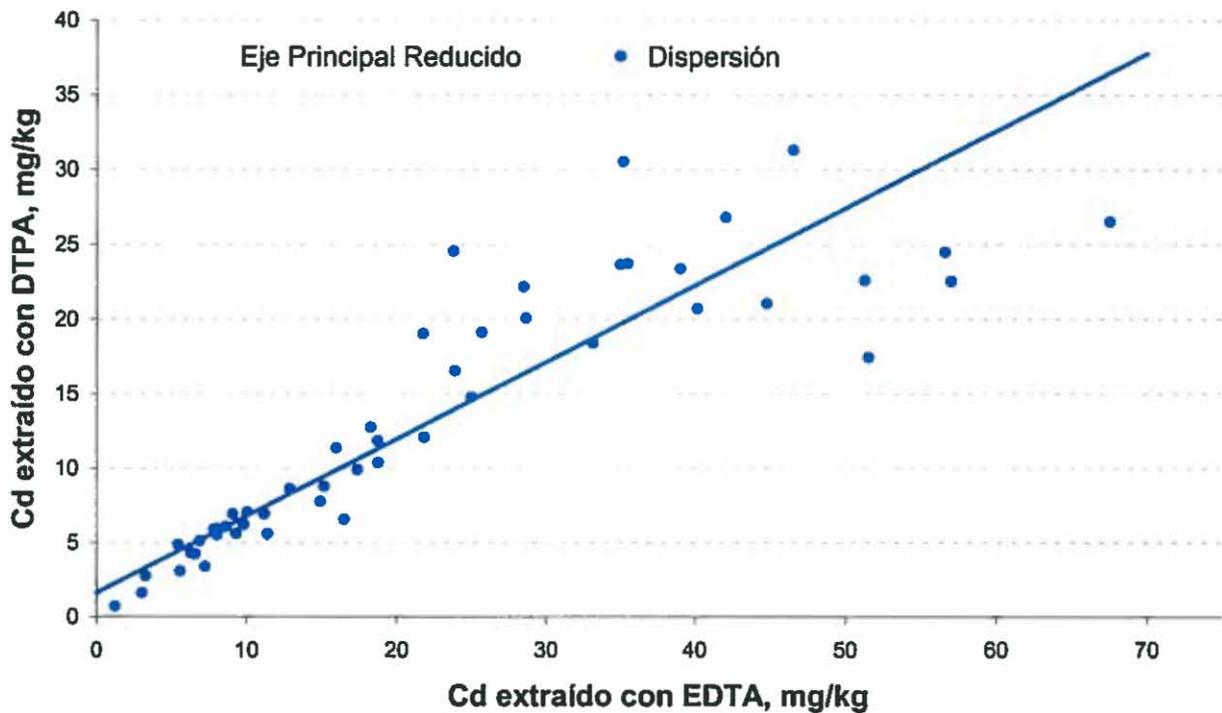


Figura 23.- Representación del eje principal reducido para el Zn.

Zn: Ecuación del eje principal reducido: $y = 0.516 x + 1.585$

Coefficiente de correlación (r); $r = 0.886$
 Probabilidad de no correlación (p); $p < 0.001$

El cinc en el suelo procede naturalmente de diversos minerales, principalmente silicatos, sulfuros, óxidos y carbonatos (Ginés Navarro, 2003). Principalmente puede encontrarse en la disolución del suelo (soluble), adsorbido a coloides (intercambiable) y sustituyendo algunos componentes de la estructura fija y típica de las arcillas, concretamente Al, Mg y Fe (fijado).

Los factores que influyen en la dinámica del cinc en el suelo de mayor incidencia son el pH, la textura y la composición química.

Su esencialidad para todos los seres vivos está bien demostrada, actuando activamente en los procesos de producción y liberación de energía. La ingestión de altas dosis provoca en los humanos alteraciones del sistema nervioso y parálisis de sus miembros.

La correlación entre ambos extractantes es buena y la cantidad extraída por DTPA es aproximadamente la mitad que por EDTA, como en todos los casos se extrae menos metal con DTPA. El comportamiento de los datos para el Zn es comparable al observado para el Cu y el Pb.

Conclusiones:

Al comparar la eficacia de los dos agentes complejantes se observa en general que se extraen mayores concentraciones de metales usando EDTA. Las razones obtenidas (DTPA/EDTA) considerando las medias para ambos extractantes y sin tener en cuenta el Cr (pues este metal no lo extrae bien el DTPA) están comprendidas entre 0.30 y 0.83 (Tabla 2). Para los elementos Cu, Pb y Zn la correlación entre ambos métodos es muy buena, y para el Ni las cantidades extraídas por ambos extractantes es muy parecida. Debido al mayor poder de extracción del EDTA, y a que tiene mejor relación entre las cantidades de suelo y el disolvente que el DTPA (la extracción es más cómoda), se usa más ampliamente la extracción con EDTA.

En cualquier caso, ambos métodos son muy comparables especialmente en el caso de metales de fuerte carácter antropogénico como el Cu, Pb y Zn (aunque siempre el DTPA es ligeramente menos eficaz en la extracción) y en menor medida para el Ni, siendo menos comparables los resultados con otros metales como el Cr o el Mn.

Anexo: Protocolos de extracción con EDTA y DTPA

Extracción de metales con EDTA:

Preparación del reactivo extractante, para 2 L de disolución:

- En un vaso de precipitado de 2 L se añaden unos 300 mL de agua destilada.
- Se pesan 29.24 ± 0.02 g de ácido etilendiaminotetracético (EDTA) y se añaden al vaso, se agita la mezcla poniendo un imán dentro de la disolución y colocándola encima de un agitador magnético.
- Se añaden 26 ± 1 mL de disolución de amonihidrato 32% (NH_4OH).
- Se añade agua hasta la marca de 1800 mL aproximadamente, y se continúa agitando para asegurarnos de que la mezcla es homogénea.
- Se ajusta el pH a 7.00 ± 0.05 (añadiendo amoníaco si hay que subirlo o ácido clorhídrico si hay que bajarlo, gota a gota en los dos casos).
- Se pasa la disolución a un matraz aforado de 2L y se enrasa.
- La disolución preparada se almacena en contenedor de plástico y se conserva en un refrigerador.
- Las curvas patrones deben prepararse para los distintos elementos en esta disolución.

Procedimiento:

- Se realizan las extracciones por duplicado, luego de cada muestra vamos a hacer dos medidas para cada metal, tomando la media de ambas como resultado en cada caso.
- Se pesan 2.5g muestra molida de fracción 2mm en frasco de extracción.
- Se añaden 25mL de EDTA 0.05M a 20°C aproximadamente.
- Se cierran los frascos y se agitan durante una hora en cámara a temperatura constante ($20 \pm 1^\circ\text{C}$).
- A continuación centrifugar durante 10 minutos a 7000 rpm.
- Se filtran por papel Whatman nº 2 y se recoge el filtrado en frascos de plástico.

- En uno de los frascos incluir un blanco solo con EDTA.
- En el filtrado se analizan los metales por A.A.

Extracción de metales con DTPA:

Preparación del reactivo extractante, para 2 L de disolución:

- Se pesan: 2.94g de cloruro cálcico (CaCl_2 0.01M), 29.84g de trietanolamina (TEA 0.1M), 3.94g de ácido dietilentriaminopentacético (DTPA 0.005M).
- Disolver (en un vaso de precipitado de 2L) los reactivos en unos 200mL de agua destilada, con ayuda de un imán y un agitador magnético.
- Añadir agua hasta 1800-1900mL y ajustar el pH a 7.3 ± 0.05 con HCl 1:1.
- Pasar la disolución a un matraz aforado de 2L y enrasar.
- La disolución preparada se almacena en un contenedor de plástico y se conserva en un refrigerador, es estable durante meses.
- Las curvas patrones deben prepararse para los distintos elementos en esta disolución.

Procedimiento:

- Se realizan las extracciones por duplicado.
- Se pesan 25g de muestra molida de fracción 2mm en frasco de extracción de 250mL.
- Se añaden 50mL de la disolución de DTPA 0.005M a 20°C y agitar 2 horas a temperatura constante ($20 \pm 1^\circ\text{C}$) en cámara.
- Centrifugar 10 minutos a 2500rpm, a continuación filtrar por papel Whatman nº 2, y se recoge el filtrado en frascos de plástico.
- En uno de los frascos incluir un blanco solo con EDTA.
- En el filtrado se analizan los metales por A.A.

Bibliografía:

- Adriano, D.C. 1986. *Trace Elements in the Terrestrial Environment*. Springer-Verlag, Berlin.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Crouch, S.R. 2000. *Química Analítica*. 7ª Edición. Mc. Graw Hill.
- Sahuquillo A., Rigol A., Rauret G. 2003. *Trends in Analytical Chemistry*. Vol. 22, Nº 3.
- Navarro G., 2003. *Química Agrícola*. Ediciones Mundi-Prensa.
- Lindsay W.L., Norwell W.A. 1978. *Soil Sci Plant Anal* 8, 195
- Sposito G. 1989. *The Chemistry of Soils*. Oxford.
- Ure A.M., Quevauvillier P.H., Muntau H.J., Griepink B. 1993.. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of BCR of the Commission of the European Communities. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 51, 135-151.
- Beckett P. H. T. 1989. The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges, and sludge-treated soils. *Advance in Soil Science*, 9, 143:176.
- Madrid L., Díaz-Barrientos E., Reinoso R., Madrid F.. 2004. Metals in urban soils of Sevilla: seasonal changes and relations with other soil components and plant contents. *Eur. J. Soil Sci.* 55, 209-217.
- El-Bassam, N. et. al. 1975. *Chrom und queck-silver in einen seit 80 jahren mit städischen abwasser besieselten Boden*. Z. Pflazenernaehr Bodenk. 3, 309.
- Norris, K. 1975. *The geochemistry and mineralogy of trace elements, in soil-plant-animal systems*. Nicholas D. J. D. and Egan A. R., Eds. Academic Press. New York. 55.