

# Impacto ambiental por metales pesados en suelos y plantas del entorno de un depósito de chatarra procedente de automóviles de desguace

A. Chicharro<sup>(\*)</sup>, V. Cala<sup>(\*\*)</sup>, M.T. Martín<sup>(\*\*)</sup> y M.T. Larrea<sup>(\*\*\*)</sup>

**Resumen** Se evalúa el impacto contaminante de cadmio, cromo, cobre, níquel, plomo y cinc en suelos y vegetación del entorno de un depósito de chatarra de automóviles, a diferentes distancias del mismo, tomando como referencia muestras control no contaminadas. Los contenidos totales de dichos elementos en muestras de suelos y plantas se determinan mediante ICP-AES, y su presencia en suelos mediante análisis de partículas por SEM-EDXRA. En los suelos, se detectan contenidos muy superiores a los de una muestra control para todos los elementos, que decrecen de forma gradual desde el foco contaminante. Estos contenidos en las plantas también son muy superiores a los valores de la muestra control, siendo especialmente elevados en las partes aéreas. Esta alta contaminación de las partes aéreas, junto con la gran capacidad de retención en estos suelos debido a sus características edáficas y la presencia de gran cantidad de partículas no minerales, puede ser un indicativo de que la vía de acceso más probable de estos contaminantes metálicos a las plantas sea la dispersión atmosférica de partículas generadas por las actividades de combustión y transformación de la chatarra en el depósito.

Palabras clave: **Contaminación. Metales pesados. Desguace de automóviles. Partículas sólidas. Biodisponibilidad.**

## Environmental impact of heavy metals on soils and plants in the surroundings of a vehicles scrapyard

**Abstract** The contaminant impact of cadmium, chromium, copper, nickel, lead and zinc on soils and vegetation in the surroundings of a scrapyard of discarded vehicles, taken at several distances of the contaminant source, is evaluated and compared with control samples free of contamination. The total metal contents of these elements in the soils and vegetation samples are determined by ICP-AES and their presence in soils is detected by particles analysis with SEM-EDXRA. The contents of the affected soils are remarkably higher than the ones of a control sample for the all elements and gradually decrease from the contaminant source. These contents in plants are also relevantly higher than the values of the control sample, and are especially high for the areal parts. This remarkable contamination, moreover the great retention capacity of these soils, due to their edaphical characteristics, and the presence of a great quantity of not-mineral particles, may indicate that the probable access path of the metal contaminants to the plants could be the atmospherical dispersion of the particles generated by the scrapyard activities (burning and transformation of the vehicles scrap).

Keywords: **Contamination. Heavy metals. Vehicles scrapyard. Solid particles. Bioavailability.**

(\*) Centro de Espectrometría Atómica. Fac. de Geología. Univ. Complutense de Madrid, 28040-Madrid (España).

(\*\*) Dpto. de Química Agrícola, Geología y Geoquímica. Fac. de Ciencias. Univ. Autónoma de Madrid. 28049-Madrid (España). FAX: (91) 397 49 00.

(\*\*\*) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, CENIM (CSIC), Avda. de Gregorio del Amo, 8. 28040-Madrid (España).

## 1. INTRODUCCIÓN

El alarmante incremento de los contenidos de metales pesados en los medios naturales, constatable desde hace décadas, tiene su origen principal en las actividades humanas. Entre las que producen un mayor aporte de metales pesados a los ecosistemas

se encuentran las relacionadas con el tratamiento y almacenamiento de chatarra. El sector automovilístico es uno de los principales implicados en la generación, acumulación y transformación de chatarra, debido al importante número de residuos generados por el casi un millón de vehículos anuales fuera de uso en España (1), y al alto potencial de peligrosidad medioambiental que poseen sus componentes. Los principales contaminantes asociados a las actividades de transformación y separación mecánica de los vehículos de desguace son de naturaleza orgánica (aceite, líquido de frenos, lubricantes, carburantes y disolventes) e inorgánica (metales pesados). Las actividades desarrolladas en los enclaves de desguace de vehículos que afectan más directamente al suelo son las derivadas de la transformación mecánica del automóvil (liberación de fluidos del vehículo y producción de virutas y recortes de mecanizado), el posterior almacenamiento de sus productos que puede provocar la infiltración de taladrinas y aceite de mecanizado, y la eliminación de algunas fracciones del vehículo por combustión incontrolada (2). Las actividades pueden afectar no solamente al suelo sobre el que está ubicado el depósito, sino también al entorno circundante mediante dispersión de los subproductos originados en el mismo (3). El impacto ambiental provocado por esta fuente de contaminación en el medio ambiente circundante está relacionado muy directamente con la respuesta del suelo ante dicha agresión, tal es el caso específico de la incidencia de metales pesados. El suelo puede ser considerado, dependiendo de sus características, una importante barrera geoquímica de los mismos, en virtud de diversos mecanismos de interacción (adsorción, precipitación, intercambio iónico...) con los componentes más reactivos del suelo (minerales de la arcilla, óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de hierro y manganeso, materia orgánica y carbonatos). El potencial tóxico de estos contaminantes y el posible impacto generado por los vehículos fuera de uso ha suscitado una preocupación a nivel europeo, como se refleja en la *Waste European Strategy 1996* y la *Propuesta de directiva sobre vehículos fuera de uso*, que tienen como principales objetivos asegurar la recuperación y reutilización de los materiales de los automóviles desechados y evitar o reducir el impacto ambiental derivado de la eliminación de los materiales no reutilizables.

En el presente trabajo se evalúa el impacto de los principales contaminantes metálicos generados por un depósito de chatarra procedente de desguace de vehículos, a través de la determinación de los contenidos totales de cadmio, cromo, cobre, níquel, plomo y zinc, determinados por espectrometría de emisión con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES), en suelos y vegetación natural del entorno del mismo. Así mismo, se ha realizado un

estudio de las partículas sólidas presentes en dichos suelos, como consecuencia de dichas actividades contaminantes, mediante caracterización de las mismas por microscopía electrónica de barrido y análisis por energía dispersiva de rayos X (SEM-EDXRA).

## 2. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

El área de estudio se encuentra en la zona circundante a un desguace de vehículos, en el polígono industrial de San Martín de la Vega (Madrid), ubicado sobre plataforma de hormigón y rodeado por valla metálica. Los suelos se muestrearon en superficie (0-15 cm) siguiendo un trayecto longitudinal a intervalos regulares de 5 m desde el depósito hasta una distancia máxima de 30 m (muestras 1 a 7). Así mismo se tomó una muestra considerada control a unos 2 km del depósito, en una zona no sometida aparentemente a ninguna fuente contaminante, y con las mismas características edáficas. Se tomaron muestras de la vegetación más representativa (vegetación herbácea de la familia crucíferas) tanto en un punto próximo al depósito como en la zona considerada control, diferenciándose para su estudio entre raíz y parte aérea.

Las características físicoquímicas de los suelos estudiados se determinaron por procedimientos propuestos por el *Soil Conservation Service* (4) y se llevó a cabo sobre las muestras secas y pasadas por tamiz de 2 mm. Los óxidos de hierro de diferente grado de cristalinidad se extrajeron siguiendo un procedimiento secuencial; los óxidos de hierro amorfos se extrajeron utilizando una solución 1 N de oxalato amónico tamponada con ácido oxálico de pH 3,2 en oscuridad (5); a continuación, los óxidos de hierro de mayor grado de cristalinidad se extrajeron con soluciones de citrato sódico y bicarbonato sódico 0,3 M, utilizando ditionito sódico como agente reductor (6).

Las muestras de suelos fueron puestas en solución mediante digestión a reflujo con mezcla de ácidos (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y HCl), según procedimiento EPA (7), para la determinación del contenido metálico total. Las muestras de vegetación se digirieron siguiendo metodología de Munilla (8). Los reactivos utilizados en todos los procedimientos han sido de calidad *Suprapur*.

Para el estudio de partículas por la técnica SEM-EDXRA se seleccionaron las muestras de suelo 1 y 7 (correspondientes a la más próxima y a la más alejada del depósito de chatarra) y en ellas se realizó un fraccionamiento sedimentológico, mediante dispersión y centrifugación, recogiendo la fracción arena, correspondiente a partículas con un diámetro entre 50 µm y 2 mm. Dichas muestras fueron

tratadas con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 %, en baño de agua a 98 °C, con objeto de eliminar la materia orgánica y, posteriormente, con HCl 1 % para disolver los carbonatos. A continuación, se sometieron a separación magnética según metodología propia de Mattigod y Ervin (9 y 10) y las fracciones así separadas fueron metalizadas con oro para hacerlas conductoras. La determinación de los contenidos metálicos totales de las muestras de suelos y vegetación se realizó por la técnica de ICP-AES, con un equipo Jobin-Yvon JY-70 secuencial/multicanal. El estudio de partículas por SEM-EDXRA se realizó con un equipo Philips 500. La precisión y la exactitud de los contenidos totales para las muestras de suelos y plantas se evaluaron con los materiales de referencia CRM SO-3 y CRM n° 279, respectivamente. Los límites de detección (L.D.) se obtuvieron experimentalmente, definidos como la concentración que proporciona una emisión igual a tres veces la producida por la desviación estándar del ruido de fondo de un blanco.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Muestras de suelos

Los suelos estudiados presentan pHs básicos, de acuerdo con su naturaleza carbonatada; las conductividades eléctricas son bajas, lo que confirma el escaso contenido en sales solubles. Los contenidos de materia orgánica son apreciables y, en algunas muestras, superiores al 10 %. El análisis granulométrico reveló que la textura de estos suelos es franco arenosa (11). El suelo control presenta propiedades edáficas similares a los suelos estudiados (3). Las muestras de suelo más próximas al depósito presentan mayores contenidos en óxidos de hierro, especialmente amorfos, observándose una disminución de estos contenidos con la distancia (Tabla I), si bien las muestras de suelos más alejadas del depósito presentan niveles superiores que los del suelo control. La buena concordancia entre los resultados certificados y obtenidos para los Materiales de Referencia confirman la bondad de la metodología analítica empleada en este estudio (Tabla II). Los contenidos metálicos totales de las muestras de suelos cercanas al depósito son muy superiores a los del suelo control para todos los elementos estudiados, mostrando, asimismo, una tendencia de decrecimiento progresivo con la distancia al foco contaminante (Fig. 1). Todo ello podría indicar el origen humano de estos contenidos, debido a las actividades de transformación de la chatarra realizadas en el depósito de vehículos de desguace. Los contenidos totales de cadmio, cromo, cobre, plomo y cinc determinados para los suelos más próximos al depósito de chatarra son muy superiores a los valores de concentración límite de metales pesa-

TABLA I.– Contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cristalino y amorfo de los suelos afectados y del suelo control

TABLE I.– Contents of crystalline and amorphous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of the affected and control soils

Suelo	Distancia (m)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Amorfos (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cristalinos (%)
1	0	2,94	0,53
2	5	1,42	0,21
3	10	0,53	0,24
4	15	0,22	0,25
5	20	0,27	0,23
6	25	0,18	0,22
7	30	0,26	0,23
control	2000	0,04	0,14

TABLA II.– Composición de los materiales de referencia SO-3 y *Ulva lactuca*

TABLE II.– Composition of the reference materials SO-3 and *Ulva lactuca*

Elemento (µg g <sup>-1</sup> )	Valores certificados (SO-3)	Valores experimentales (SO-3)	Valores certificados ( <i>Ulva lactuca</i> )	Valores experimentales ( <i>Ulva lactuca</i> )
Cd	–	–	0,274 ± 0,022	< L.D.
Cr	26 ± 3	24 ± 2	9,7 ± 0,9*	9,9 ± 0,3
Cu	17 ± 1	18 ± 1	13,14 ± 0,37	13,20 ± 0,33
Ni	16 ± 3	14 ± 3	–	–
Pb	14 ± 3	14 ± 1	13,48 ± 0,36	13,80 ± 0,42
Zn	52 ± 3	51 ± 1	51,3 ± 1,2	51,7 ± 1,4

\* Valor orientativo  
L.D.<sub>exp Cd</sub> = 0,056 µg g<sup>-1</sup>

dos en suelos con pH > 7, establecidos en la Directiva Comunitaria 86/181. El examen por SEM-EDXRA revela la existencia de diversos tipos de partículas, cuya morfología indica un origen no natural en el suelo. En la muestra 1 de suelos, entre las fracciones no atraídas magnéticamente, destacan las partículas de forma alargada y con gran cantidad de cavidades (Fig. 2a), que presenta una asociación elemental de Al-Ca-Fe-Zn-Si-S. En la muestra 7 de suelos, entre las fracciones separadas magnéticamente, se observa una gran proporción de partículas de forma esférica (Fig. 2b), con morfología típica de cenizas volantes (10), cuya composición cuantitativa por EDXRA indica la presencia mayoritaria de hierro asociado en menor proporción a azufre.

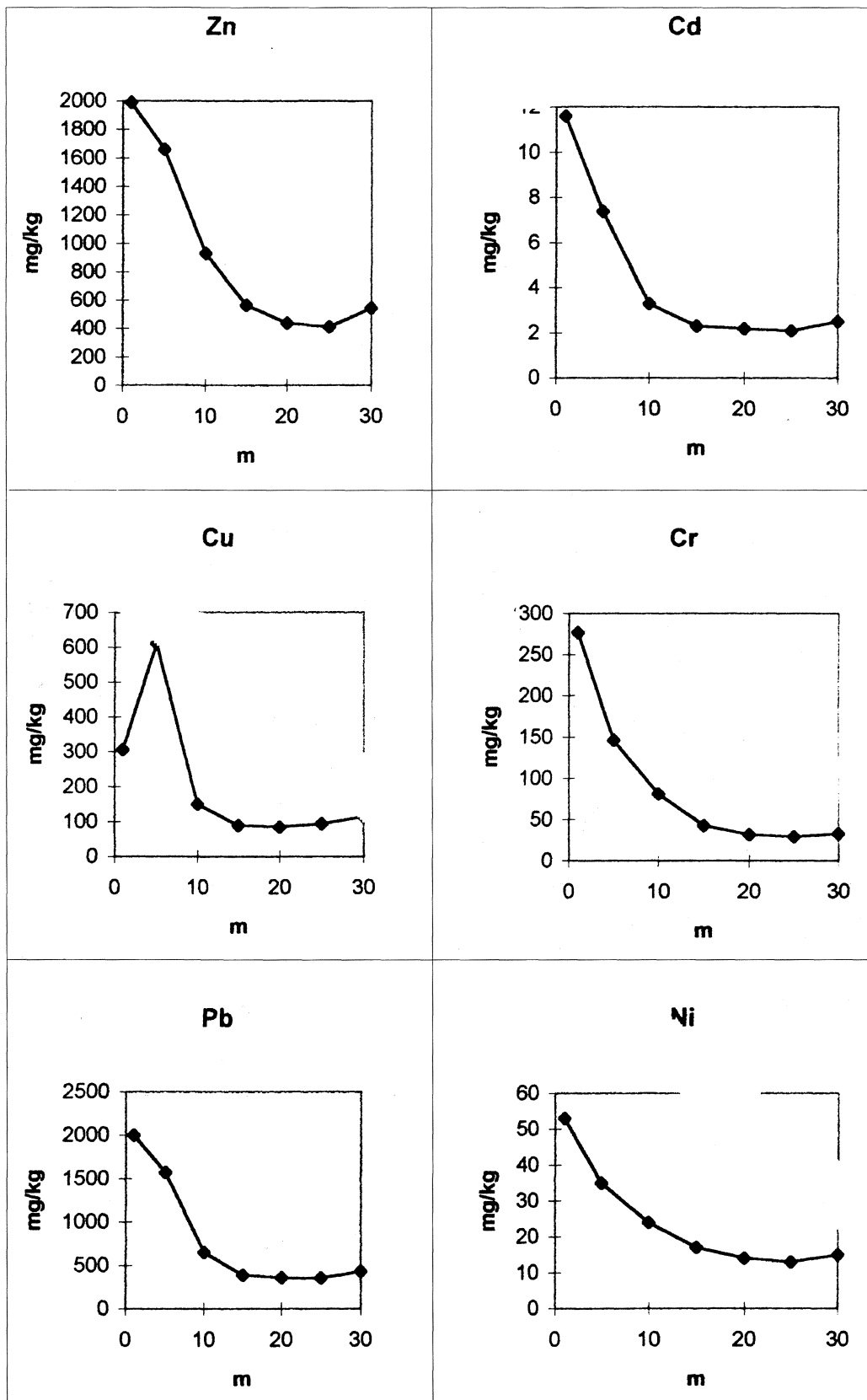


FIG. 1.— Contenidos de metales pesados de las muestras de suelos ( $m$  = distancia en metros al foco contaminante).

FIG. 1.— Heavy metals content of soil samples ( $m$  = distance in meters to the contaminant source).

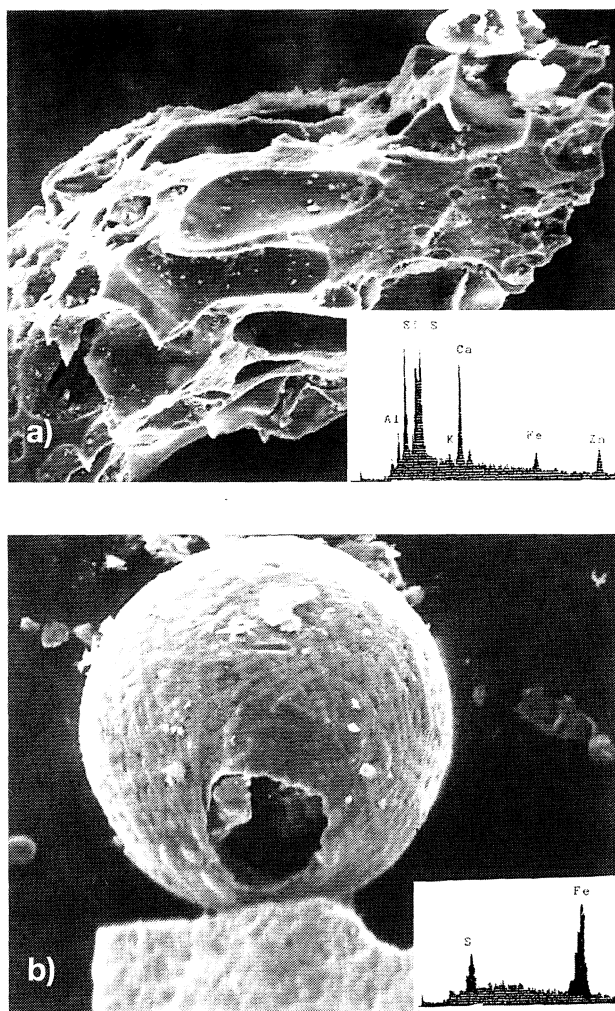


FIG. 2.— a) Foto de SEM y análisis por EDXRA de una partícula de la muestra 7 de suelos (a 30 m del depósito).  $\times 160$ . b) Foto de SEM y análisis por EDXRA de una partícula de la muestra 1 de suelos (próxima al depósito).  $\times 640$ .

FIG. 2.— a) SEM photo and EDXRA analysis of a particle from the soil sample 7 (30 m from the scrapyard).  $\times 160$ . b) SEM photo and EDXRA analysis of a particle from the soil sample 1 (close to the scrapyard).  $\times 640$ .

## 4.2. Muestras de vegetación

Los contenidos de metales pesados de las muestras de vegetación estudiadas muestran la existencia de importantes diferencias entre los contenidos de las plantas ubicadas en las proximidades al depósito de chatarra y las muestras control, siendo especialmente significativas las diferencias entre las partes aéreas (Tabla III). Al comparar los valores recopilados en la bibliografía como contenidos medios de metales pesados en vegetación (12 y 13) se constata un alto grado de contaminación, en las partes aéreas de estas especies vegetales, para plomo, cadmio, cinc, cobre y cromo. En las raíces de las muestras próximas al depósito, los contenidos de metales pesados son muy inferiores respecto a las partes aéreas, asemejándose en cierto grado a los correspondientes a la raíz de las muestras control. Los bajos contenidos observados en las raíces de estas plantas pueden explicarse en base a la elevada capacidad de retención de metales pesados de estos suelos, debido a su naturaleza carbonatada, sus *pHs* básicos, que provocan un incremento en el poder adsorbente de sus constituyentes de carga variable, entre los que destacan los óxidos de hierro, tan abundantes en estos suelos. Por tanto parece confirmarse que en estos suelos, la biodisponibilidad de los metales pesados estudiados se ve muy reducida. Los bajos contenidos de metales en las raíces y elevados en las partes aéreas pueden ser justificadas por dos posibles vías: Por un lado, la absorción de metales por las raíces, translocación de los mismos dentro de la planta y posterior acumulación en las partes aéreas, o bien mediante fijación directa por deposición de partículas contaminantes sobre las partes aéreas de las plantas, tras dispersión atmosférica.

No es posible establecer, con los datos de que se dispone, cuál de estos u otros mecanismos posibles de acumulación, de los metales pesados estudiados, ha tenido lugar en estas plantas. Sin embargo, como se ha comprobado en otras zonas sometidas a fuentes contaminantes semejantes (14-

TABLA III.— Contenidos de metales pesados de la muestra de vegetación afectada y de la control

TABLE III.— Contents of heavy metals of affected and control vegetation samples

Parte analizada y muestra	Cd ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Cr ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Ni ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Pb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Zn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
Raíz afectada	< L.D.	$1,4 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,1$	$5,4 \pm 0,1$	$11,8 \pm 0,4$	$44,0 \pm 0,2$
P. aérea afectada	$3,4 \pm 0,1$	$21,7 \pm 0,2$	$23,1 \pm 0,1$	$10,8 \pm 0,3$	$317,9 \pm 0,4$	$363,5 \pm 0,7$
Raíz control	< L.D.	$1,3 \pm 0,1$	$6,7 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,3$	$53,4 \pm 0,7$
P. aérea control	< L.D.	$1,6 \pm 0,1$	$2,7 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,5$	$13,0 \pm 0,7$	$36,6 \pm 0,2$

L.D.<sub>exp Cd</sub> =  $0,056 \mu\text{g g}^{-1}$

18) parece probable que la deposición atmosférica directa de partículas contaminantes sobre la vegetación en el entorno de la chatarrería pueda contribuir de forma significativa a la contaminación de esta área.

## 5. CONCLUSIONES

Como consecuencia de las actividades desarrolladas en el enclave de almacenamiento de chatarra, se ha observado una importante elevación de los contenidos totales de cadmio, cobre, cromo, níquel, plomo y cinc, principalmente cadmio, plomo y cinc, así como un incremento de los contenidos de los óxidos de hierro de diferentes grados de cristalinidad. Tanto los contenidos metálicos totales como los de óxidos de hierro decrecen acusadamente con la distancia al depósito, de forma que incluso a una distancia de 30 m del enclave los suelos afectados muestran contenidos superiores a los del suelo control.

La tendencia de distribución semejante de los contenidos metálicos totales y de los de óxidos de hierro, confirmaría la existencia de una vía de dispersión mecánica mediante deposición atmosférica de las partículas metálicas, originadas por las actividades propias del depósito, sobre los suelos circundantes, como mecanismo de contaminación. Este hecho puede ser confirmado por la presencia de partículas de naturaleza no mineral en los suelos afectados, en cuya composición predomina el hierro asociado a otros metales, y en las que su morfología parece indicar que su origen sea las actividades de combustión y desguace de la chatarra. Este mecanismo de dispersión puede justificar el alto grado de contaminación por plomo, cadmio, cinc, cobre, níquel y cromo en las partes aéreas de la vegetación próximas al depósito de chatarra.

## REFERENCIAS

- (1) Libro Blanco de Residuos del Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente (MOPTMA), 1993.
- (2) Guía Metodológica de Investigación de la Contaminación del Suelo. IHOBE, 1994
- (3) CHICHARRO, A., CALA, V., y LARREA, M.T. *Sci. Tot. Environ.* 1998 (aceptada para publicación)
- (4) Soil Conservation Service. Soil survey laboratory methods and procedures for collecting soil samples. US Department of Agriculture, USDA, 1972.
- (5) SCHWERTMANN, W. *Can. J. Soil Sci.* 53, 1973: 244-246.
- (6) MEHRA, O.P. y JACKSON, M.L. *Clays Clay Minerals*, 7, 1960: 317-327.
- (7) EPA. Acid Digestion of Sediments, Sludges and Soils. Method 3050A. Environmental Protection Agency, 1990.
- (8) MUNILLA, M.A., GOMEZ-PINILLA, I., RODENAS, S., y LARREA, M.T. *Analisis*. 23, 1995: 463-466.
- (9) MATTIGOD, S.V. Characterization of fly ash particles. Scanning Electron Microscopy, 1982.
- (10) MATTIGOD, S.V. y ERVIN, J.O. *Fuel*. 62, 1983: 927-931.
- (11) FAO. Guía para la descripción de perfiles de suelos, 2ª ed. Servicio de Fomento y Conservación de Recursos de Suelos. Dirección de Fomento de Tierras y Aguas. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Roma, 1977
- (12) KNEZEK, N.E. y ELLIS, N. *Soil Sci. Soc. of America*, 1983
- (13) ADRIANO, D.C. Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer-Verlag. Nueva York. 1986.
- (14) LITTLE, P. y MARTIN, M.A. *Environ. Pollution*, 3, 1972: 241-54.
- (15) ETLING, D. *Soil'88*. 2, 1985: 1.429-1.430.
- (16) SAHU, K. *Chem. Geol.*, 112 (3-4), 1994: 293-307.
- (17) DUDKA, S. *J. Geol. Exp.*, 52 (1-2), 1995: 237-250.
- (18) ROWAN, J. *J. Geol. Exp.*, 52 (1-2), 1995: 57-65.