

DISTRIBUCIÓN DE PLOMO EN SUELOS CONTAMINADOS EN EL ENTORNO DE UNA PLANTA DE RECICLAJE DE BATERÍAS ÁCIDAS

Victoria CALA y Yukihiko KUNIMINE

Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, España, correo electrónico: victoria.cala@uam.es

(Recibido diciembre 2002, aceptado junio 2003)

Palabras clave: distribución de plomo, baterías ácidas, suelos, contaminación por plomo, extracción secuencial

RESUMEN

Se investigan los niveles de concentración de Pb, Cd, Cu, Ni y Zn así como la distribución de Pb en suelos de una zona cercana a una planta de reciclaje de baterías ácidas en Madrid (España) donde recientemente se produjo un grave episodio de muerte de ganado equino con evidentes síntomas de intoxicación por plomo. Las concentraciones totales de Pb y Cd en suelos disminuyeron con la distancia a la planta (5906 a 171 mg Pb/kg suelo y 11.0 a 1.58 mg Cd/kg suelo) en muestras tomadas de 40 a 400 m. respecto a la planta. El estudio de extracción secuencial química puso de manifiesto que en estos suelos el plomo aparece fundamentalmente en fracciones no residuales, representando más del 96 % del contenido total en los suelos más contaminados. El vertido de efluentes ácidos de la planta de reciclaje disminuyó drásticamente el pH de los suelos afectados (de aprox. 7.0 a 3.14) y elevó los contenidos de Pb en la fracción soluble ó intercambiable llegando a alcanzar el 37 % del contenido total de Pb en el suelo.

Key words: lead distribution, acid lead battery, soils, lead contamination, sequential extraction

ABSTRACT

Total Pb, Cd, Cu, Ni and Zn concentrations and the distribution of lead in soils from a farmland near a battery recycling plant in Madrid (Spain) were investigated to establish a possible relationship with a recent episode of horses death that presented lead intoxication symptoms before dying. Total Pb and Cd levels presented a clear decrease with distance to the battery recycling plant, ranging from 5906 to 171 mg Pb/kg soil and 11.0 to 1.58 mg Cd/kg in soils from 40 to 400 m from the plant. A five-step chemical fractionation procedure revealed that lead was mainly in the non residual fractions that accounted for more than 96 % of total lead in the most polluted soils. Acidification caused by acid effluents from the recycling plant decreased markedly the pH of the soils (from aprox. 7.0 to 3.14) and increased the soil Pb extracted in the soluble and exchangeable fraction for more than 37 % of Pb total soil.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha producido un rápido aumento del nivel de Pb en el ambiente, como consecuencia de diversas actividades antrópicas tales como la fundición, la minería, la fabricación de pinturas, la combustión de gasolina y el reciclaje de baterías ácidas. Las baterías ácidas de plomo desechadas son consideradas residuos peligrosos según la Directiva Europea EEC (1991). El reciclado de estos residuos se considera preferible a su depósito en vertedero o su incineración ya que el porcentaje de metal recuperable puede establecerse en torno al 98 %. En España se estima que anualmente son desechados de 80,000 a 100,000 t m de acumuladores de plomo inutilizados (MOTMA 1990). Las plantas de reciclaje de baterías ácidas realizan operaciones tales como ruptura de la batería, drenaje del ácido, separación del metal y en algunos casos fundición del plomo recuperado (Small *et al.* 1995). Estas actividades suelen ser responsables de la presencia de elevados niveles de Pb en los suelos y en la vegetación de los alrededores de las fábricas, bien por la inadecuada gestión de los vertidos ácidos generados o por la depositación de partículas de plomo procedentes de los amontonamientos de residuos y escorias así como de las emisiones de las chimeneas de las fundiciones (Nedwed y Clifford 1997).

Se han determinado las concentraciones de Pb en suelos de las inmediaciones de plantas de reciclaje de baterías, que disminuyen con la distancia a la fuente. En Canadá se reportan niveles de 51,000 mg/kg en suelos adyacentes a la planta y de 120 mg/kg a un kilómetro de distancia (Skinner y Salin 1995) y en Taiwán, de 1000 mg/kg en los alrededores de la planta y de 100 mg/kg a 2 km de distancia (Yeh *et al.* 1996). Situaciones similares han sido expuestas en otros estudios (Small *et al.* 1995, Farago *et al.* 1999, Onianwa y Fakayode 2000, Palacios *et al.* 2002) que determinaron niveles totales de plomo superiores a los establecidos en diversos países como indicadores de aplicación de medidas de recuperación, generalmente en el intervalo de 500 a 1000 mg/kg (Nedwed y Clifford 1997).

Los niveles de Pb en el suelo pueden tener una influencia importante sobre la salud humana y la animal (Thornton *et al.* 1990). Sin embargo, no todo el plomo del suelo presenta el mismo grado de movilidad o biodisponibilidad. La distribución química del plomo en el suelo depende del pH del suelo, de la mineralogía, de la textura, del contenido en materia orgánica así como de la naturaleza de los compuestos de plomo contaminantes. Ruby *et al.* (1996) mostraron que las diferencias encontradas en la bioaccesibilidad del plomo en humanos y animales están relacionados con las especiación química del plomo en los suelos y en los materiales residuales a los que los sujetos fueron expuestos. Por tanto, el empleo de técnicas de extracción química secuencial puede con-

siderarse una herramienta adecuada para evaluar el peligro potencial de los suelos contaminados por este metal.

El objetivo del presente trabajo consiste en el estudio de la contaminación y el grado de disponibilidad de plomo en suelos próximos a una planta de reciclaje de baterías ácidas de plomo, pertenecientes a una finca destinada a la cría de ganado equino al sur de Madrid. En dicha finca, entre abril de 1996 y mayo de 1998 ocurrieron distintos episodios de intoxicación por plomo en ganado equino teniendo como consecuencia la muerte de 8 animales. Los niveles de Pb en sangre y en diversos tejidos animales así como los niveles de plomo en la vegetación se han descrito en un trabajo anterior (Palacios *et al.* 2002).

Los objetivos específicos que se pretenden alcanzar con este estudio son:

1. Determinación de la concentración de Pb total así como de otros metales que se usan en la fabricación de baterías (Cd, Cu, Ni, Zn), en los suelos afectados
2. Estudio de la distribución de plomo en los suelos, mediante aplicación del método de extracción secuencial química para caracterizar su grado de disponibilidad.

MATERIALES Y MÉTODOS

Área de estudio

El área de estudio está destinada a la cría de ganado equino con una extensión aproximada de 2.88 ha y está situada al sur de la Comunidad de Madrid (España). Los suelos se clasifican como Luvisoles háplicos (FAO 1990). El clima de la región es mediterráneo templado y la vegetación desarrollada en estos suelos está constituida fundamentalmente por herbáceas (*Plantago coronopus* y *Agrostis castellana*) (Palacios *et al.* 2002).

Muestreo y procedimiento analítico

Las muestras de suelo fueron tomadas en superficie (0-15 cm) a distintas distancias respecto de la planta de reciclaje en un único muestreo efectuado en un transecto a 40, 60, 80, 100, 150, 250 y 400 m de distancia la planta de reciclaje.

Las muestras de suelo se secaron al aire y se tamizaron (malla de 2 mm). Se realizaron las siguientes determinaciones: pH (suelo:solución 1:2.5); conductividad eléctrica (C.E.) (relación 1:5), la materia orgánica oxidable (M.O.) mediante oxidación con dicromato potásico 1 N en medio ácido; textura por densimetría; capacidad de intercambio catiónico (C.I.C.) mediante desplazamiento con acetato amónico 1 N (MAPA 1986). Los óxidos libres de Fe se extrajeron con reactivo Tamm (ácido oxálico-oxalato amónico) más ditionito de sodio como agente reductor (McKeague y Day 1965). El Fe se determinó en los extractos mediante espectrofotometría de absorción atómica (EAA) con un equipo Perkin Elmer 4000.

La concentración de Pb total así como de Cd, Cu, Ni y Zn se determinó en muestras por duplicado, por EAA previa digestión con HF/HNO₃/HClO₄ en digestor abierto de teflón sobre placa calefactora hasta total disgregación de la muestra. La precisión y la exactitud del procedimiento analítico de digestión ácida fueron evaluados mediante patrón de referencia CRM SO-3 (Canada Centre for Mineral and Energy Technology). Los valores de concentración y límites de incertidumbre de los elementos certificados en el material de referencia se exponen en la **tabla I**. Cada valor es la media de cinco medidas y cada medida fue realizada en una muestra diferente. Los resultados obtenidos son acordes con los valores certificados.

TABLA I. CONCENTRACIONES DE METALES PESADOS EN EL PATRÓN DE REFERENCIA SO-3

Elemento	Valores certificados	Valores experimentales
Cu	17 ± 1 µg/g	18 ± 1 µg/g
Ni	16 ± 3 µg/g	14 ± 3 µg/g
Pb	14 ± 3 µg/g	14 ± 1 µg/g
Zn	52 ± 3 µg/g	51 ± 1 µg/g

Se realizó una extracción química secuencial del plomo empleando la metodología de especiación propuesta por Tessier *et al.* (1979), con modificaciones. Las extracciones se realizaron por duplicado sobre 1g de muestra de suelo pulverizado en mortero de ágata, mediante el procedimiento analítico mostrado en la **tabla II**. Con posterioridad a cada etapa de extracción la mezcla suelo-extractante fue centrifugada durante 15 minutos a 3000 rpm, decantándose el sobrenadante en el que se determinó

el Pb mediante EAA con llama en un equipo Perkin-Elmer 4000. Para la determinación del Pb en cada fracción se hicieron las soluciones patrón y el blanco con los mismos reactivos utilizados para preparar las soluciones de las disoluciones extractantes con objeto de minimizar los efectos de matriz. Se utilizó un blanco para correcciones de fondo en cada etapa de extracción. Con objeto de verificar la sensibilidad de detección del equipo bajo las condiciones instrumentales utilizadas, se estimó el límite de detección como la concentración que origina una señal neta igual a tres veces la desviación estándar del blanco.

La mineralogía, el grado de cristalinidad y la composición semicuantitativa de la fracción arcilla (<2µm) de muestras seleccionadas de suelo fueron determinadas mediante difracción de rayos-X, usando un difractor Siemens D-500 con monocromador de grafito y equipado con filtro de níquel y radiación K_αCu.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Propiedades generales de los suelos

Los valores correspondientes a los diversos parámetros físico-químicos de los suelos tomados a distintas distancias respecto a la planta de reciclaje se presentan en la **tabla III**. Los suelos estudiados son neutros o cercanos a la neutralidad salvo la muestra recogida a los 100 m con respecto a la planta de reciclaje, suelo 4 (pH 3.14), afectada por el agua ácida del drenaje procedente de la planta de reciclaje. La conductividad eléctrica está en el rango de 0.04 a 0.20 dS/m⁻¹, poniendo de manifiesto la escasa presencia de sales en estos suelos, salvo en la muestra acidificada (suelo 4) que alcanza un valor de 1.03 dS/m⁻¹, probablemente por la formación de sulfatos

TABLA II. PROCEDIMIENTO ANALÍTICO DE EXTRACCIÓN QUÍMICA SECUENCIAL

Fracción	Solución extrante	(mL)	Condiciones experimentales
I. Soluble y/o intercambiable a pH 7	KNO ₃ 1M	10	Agitación mecánica, 1 hora
II. Soluble en ácido	NaAcO 1M/AcOOH pH 5	10	Agitación mecánica, 5 horas
III. Asociada a oxihidróxidos de Fe y Mn	NH ₂ OH.HCl 0.04M en AcOOH 25%	20	Baño de agua, 6 horas con agitación ocasional
IV. Asociada a materia orgánica y/o sulfuros	HNO ₃ 0.02M - H ₂ O ₂ 30 %	3-5	Baño de agua, 2 horas
	H ₂ O ₂ 30 % NH ₄ Oac 3.2M en HNO ₃ 20 %	3 5	Baño de agua, 3 horas
V. Residual	HF conc.-HClO ₄	10-5	Agitación mecánica, 30 minutos Digestión en reactor abierto de teflón sobre placa calefactora

TABLA III. PROPIEDADES GENERALES DE LOS SUELOS

Suelo	Distancia (m)	pH	C.E. (dS/m ¹)	M.O. (%)	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)	C.I.C. (cmol/kg)	Ox Fe libre (mg/kg)
1	40	6.92	0.13	1.1	60	11	28	12.4	1736
2	60	7.01	0.14	2.8	60	11	28	11.5	1760
3	80	7.38	0.20	7.4	58	14	28	25.3	1079
4	100	3.14	1.03	4.4	70	11	18	8.4	3008
5	150	7.02	0.19	5.7	63	16	21	17.5	1546
6	250	6.58	0.16	1.6	60	10	28	14.3	1602
7	400	6.33	0.04	1.3	73	6	21	15.2	1074

C.E.= conductividad eléctrica

M.O.= materia orgánica

C.I.C.= capacidad de intercambio catiónico

solubles. El contenido en materia orgánica es variable, los valores mayores corresponden a zonas con mayor presencia de vegetación (suelos 3 y 5). Los suelos estudiados se clasifican texturalmente como franco-arcillo-arenosos (FAO 1990), con la excepción de la muestra acidificada, que al sufrir la degradación de la arcilla, presenta una textura franco-arenosa. La arcilla, junto con la materia orgánica, son las dos propiedades que más influyen en el valor de la capacidad de intercambio catiónico (C.I.C.) del suelo. En la muestra acidificada, la degradación de la arcilla provoca una clara disminución de la C.I.C. de este suelo. Los diagramas de difracción de rayos-X correspondiente a las fracciones arcilla de

los suelos 1 y 4 (**Fig. 1**) confirman el efecto de la acidificación.

El suelo ácido presenta pequeña proporción de esmectita cristalizada, siendo la illita el filosilicato predominante en la fracción arcilla, lo que se traduce en menor C.I.C. en comparación con los suelos no sometidos a acidificación. La acidificación provoca asimismo que el contenido en óxidos de hierro libres en el suelo acidificado sea dos a tres veces superior al de las muestras restantes debido a la liberación del Fe de las capas octaédricas de los filosilicatos alterados.

Contenidos totales de metales en los suelos

La **tabla IV** muestra las concentraciones promedio de metales totales de Pb, Cd, Cu, Ni y Zn de los suelos tomados a distintas distancias respecto de la planta de reciclaje. Los niveles de Pb en los suelos decrecen al aumentar la distancia a la fábrica, de 5906 a 171 mg/kg, 40 y 400 m, respectivamente. El valor de fondo de Pb en suelos limpios de la Comunidad Autónoma de Madrid (C.A.M) ha sido establecido en 59.4 mg/kg (IGME 2002). Por tanto, el suelo más contaminado representa un factor de acumulación de 115 con respecto a los valores de fondo regional; incluso el suelo muestreado a 400 m supera en 3.3 veces dicho valor de fondo. Los suelos situados a 80 m de distancia superan ampliamente los valores considerados críticos de Pb en suelos (1000 mg/kg) que han sido asociados con concentraciones elevadas de Pb en sangre en humanos (10 mg/dL) (Tsuji y Serl 1996). Los niveles de Cd total alcanzan valores de 11 mg/kg en el suelo 1 y al igual que el Pb disminuyen al aumentar la distancia a la fuente. Este valor supera 21 veces el valor de fondo reportado para los suelos de Madrid que es de 0.52 mg/kg (IGME 2002).

Las concentraciones de Pb y Cd determinados en todos los suelos estudiados superan el valor límite de concentración de estos metales en suelos agrícolas establecidos en la legislación española vigente en función del pH del suelo (BOE 1990) que aparecen indicados en

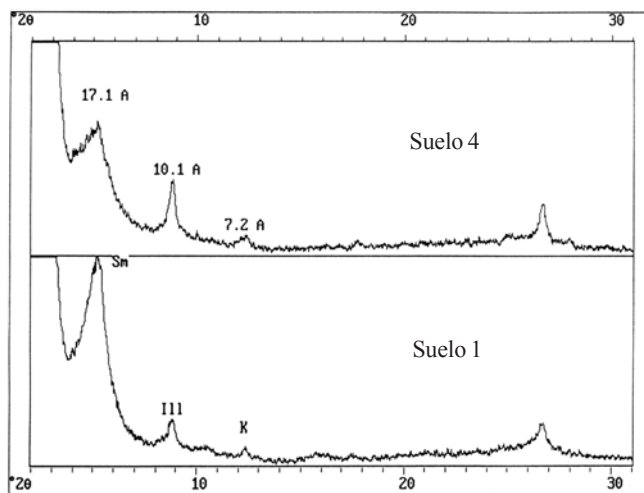


Fig. 1. Diagrama de difracción de rayos-X correspondiente a la fracción $<2\mu$ de dos suelos seleccionados. Suelo 4, afectado por el drenaje ácido de la planta de reciclaje (pH suelo 3.14) y Suelo 1, que presenta las mayores concentraciones de plomo total (pH suelo 6.92). La cristalinidad de la esmectita disminuye en el suelo acidificado. Sm=esmectita; K=caolinita; III=illita.

la **tabla IV**. Cu, Zn y Ni no presentan el mismo comportamiento de distribución que Pb y Cd. Si bien los niveles de aquellos metales son ligeramente superiores en los suelos más cercanos a la fábrica, sólo en algunas muestras superan los valores límite de concentración para

La eficiencia analítica de este procedimiento de extracción secuencial queda confirmada por el elevado grado de recuperación de Pb con respecto a los contenidos totales correspondientes, que oscilan entre 91 y 110 %.

TABLA IV. CONCENTRACIÓN PROMEDIO DE METALES TOTALES Y DESVIACIÓN ESTÁNDAR (mg/kg) EN SUELOS MUESTREADOS A DIFERENTES DISTANCIAS DE LA PLANTA DE RECICLAJE, DESVIACIÓN ESTÁNDAR Y VALORES LÍMITE DE CONCENTRACIÓN EN SUELOS EN FUNCIÓN DEL pH (LEGISLACIÓN ESPAÑOLA) (BOE (1990))

Suelo	Distancia (m)	Pb		Cd		Cu		Ni		Zn	
		mg/kg ± d.e.		mg/kg ± d.e.		mg/kg ± d.e.		mg/kg ± d.e.		mg/kg ± d.e.	
1	40	5906	29.1	11.0	0.56	65.5	4.5	43.5	4.5	171	7.3
2	60	3846	33.2	7.50	0.31	39.5	3.1	32.5	2.7	138	5.9
3	80	2937	26.9	5.10	0.10	93.5	4.1	29.5	2.2	248	6.0
4	100	451	11.3	5.00	0.15	61.5	3.3	26.5	2.3	138	5.2
5	150	770	9.9	3.52	0.08	20.5	1.8	24.5	3.2	77.5	2.5
6	250	303	9.9	2.53	0.09	13.0	1.7	33.5	4.2	83.5	2.3
7	400	171	7.7	1.58	0.07	10.0	1.0	25.5	1.4	49.5	1.8
Valor límite pH > 7		50		1		50		30		150	
Valor límite pH < 7		300		3		210		112		450	

d.e.= desviación estándar

suelos agrícolas (**Tabla IV**) y su factor de concentración con respecto a los valores de fondo de suelos de Madrid (Cu: 40.7 mg/kg; Zn: 135.3 mg/kg; Ni: 51.5 mg/kg) sólo es superior a la unidad en pocas muestras.

Distribución de Pb en suelos

La **tabla V** muestra las concentraciones de Pb en las cinco fracciones obtenidas mediante extracción secuencial química y en la **figura 2** se expresan los porcentajes de distribución de Pb. La disponibilidad del metal en este tipo de metodología de extracción secuencial disminuye paulatinamente en cada etapa de extracción (Ma y Rao 1997).

En los suelos más contaminados (suelos 1, 2 y 3), el Pb del suelo aparece principalmente en las fracciones solubles en ácido (FII), asociada a óxidos de Fe y Mn (FIII) y fracción orgánica (FIV). Esta tendencia de distribución ha sido también observada en suelos afectados por este tipo de actividades (Pitchel *et al.* 2000, Ryan *et al.* 2001) y se relaciona con la paulatina disolución de las especies de Pb predominantes en suelos contaminados con este tipo de residuos, que en este caso, como se ha indicado anteriormente, parecen ser predominantemente óxidos de plomo. Hessling *et al.* (1986) indicaron que los óxidos de plomo junto con carbonatos y sulfatos de este metal suelen aparecer de forma prioritaria en suelos

TABLA V. CONCENTRACIÓN PROMEDIO Y DESVIACIÓN ESTÁNDAR (mg/kg) DE Pb EN LAS DISTINTAS FRACCIONES ANALIZADAS POR FRACCIÓN SECUENCIAL Y PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN DE Pb CON RESPECTO A LA CONCENTRACIÓN TOTAL

Suelo	Distancia (m)	FI		FII		FIII		FIV		FV		% Recup.
		mg/kg ± d.e.		mg/kg ± d.e.		mg/kg ± d.e.		mg/kg ± d.e.		mg/kg ± d.e.		
1	40	233	4.9	3137	44.5	1558	15.6	600	12.7	129	7.8	95.8
2	60	33.4	1.8	1577	16.2	1628	50.9	572	66.4	1207	4.9	102.4
3	80	3.62	0.8	781	25.3	1093	67.2	1080	4.2	96.5	2.5	103.8
4	100	189	7.8	47.4	1.1	148	9.2	4802	9.9	71.2	5.5	111.5
5	150	3.7	0.8	269	16.9	297	12.7	130	3.6	83.3	2.6	101.7
6	250	2.0	0.2	39.3	3.0	163	6.4	38.1	2.5	46.0	4.2	95.4
7	400	1.7	0.1	19.8	2.7	87.6	1.7	10.9	0.8	37.1	3.6	91.8

contaminados con residuos de plantas de reciclaje de baterías. Chaney *et al.* (2000) observaron la presencia de óxidos de Pb disponibles en suelos afectados por plantas de reciclaje de baterías. La disponibilidad de estas especies de plomo ha sido también caracterizada por Ruby *et al.* (1996) quienes reportaron que la presencia en los suelos de estas fases sólidas pueden producir un mayor grado de bioaccesibilidad de Pb en animales como resultado de la ingestión de suelo.

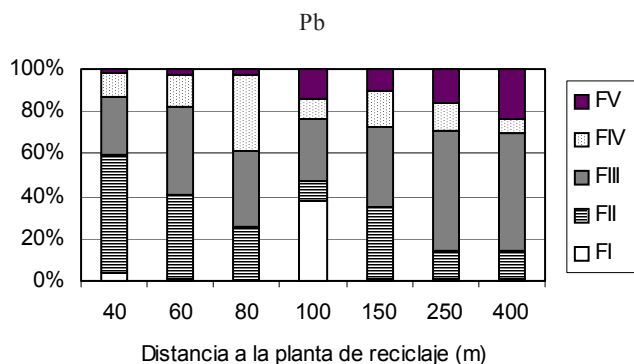


Fig. 2. Porcentajes de distribución de Pb en las cinco fracciones del procedimiento de extracción secuencial. FI: soluble y/o de cambio; FII: soluble en ácido; FIII: asociada a oxihidróxidos de Fe y Mn; FIV: asociada a materia orgánica y/o sulfuros; FV: residual.

El contenido elevado de Pb en la fracción orgánica del suelo 3 (**Tabla V**), que representa el 35.4 % respecto al Pb total del suelo, se relaciona con el elevado contenido de materia orgánica de este suelo (7.4 %, **Tabla III**). Chlopecka *et al.* (1996) observaron el incremento de la fracción orgánica del Pb con el aumento de la contaminación por este metal en suelos ricos en materia orgánica. La gran estabilidad de los complejos Pb^{2+} -ácidos húmicos del suelo ha sido mencionada como una de las principales causas del elevado tiempo de residencia del Pb en suelos orgánicos (Manceau *et al.* 1996).

La fracción soluble y/o intercambiable de Pb en estos suelos es en general baja, inferior al 4 %, a excepción del suelo acidificado. Estos resultados están de acuerdo con otros estudios sobre distribución de Pb en suelos contaminados (Ramos *et al.* 1994, Chlopecka *et al.* 1996, Pitchel *et al.* 2000), evidenciando las fuertes interacciones de este metal con los componentes activos del suelo mediante mecanismos de adsorción específica o complejación. El elevado contenido de Pb en la fracción soluble y/o intercambiable del suelo más contaminado (233 mg/kg) es incluso superior al valor límite establecido en legislación española para suelos con $pH < 7$ (**Tabla IV**), lo que pone de manifiesto la elevada disponibilidad del Pb en el suelo.

La acidificación causada por el vertido de drenajes ácidos sobre el suelo 4 provoca un drástico aumento de la fracción soluble y/o intercambiable de Pb (> 37 % con respecto al contenido total de Pb) (**Tabla V**) y se registra la disminución del contenido de Pb extraído en la fracción segunda (9.4 %). Estos resultados evidencian el alto grado de solubilización de las partículas contaminantes en un medio fuertemente ácido como es el provocado en este suelo a causa del vertido de efluentes ácidos de la planta de reciclaje.

Los resultados obtenidos mediante extracción secuencial indican que en los suelos más contaminados, prácticamente la totalidad del Pb aparece extraído en fracciones no residuales, cuya extracción en fracciones I a IV es del 96.8 al 97.7 % del total del Pb en estos suelos. El suelo más alejado de la planta presenta un porcentaje de Pb extraíble en fracción residual de 23.6. El plomo extraído en fracciones no residuales puede considerarse potencialmente disponible, si bien en distinto grado en función de la diversa solubilidad o diferente fuerza de asociación de este metal con los componentes del suelo. Los elevados contenidos de Pb extraídos en fracciones no residuales, sobre todo en los suelos más contaminados, parecen constatar la hipótesis de un alto grado de peligrosidad ante el uso de estos suelos con fines agronómico-ganadero como al que hasta este momento se vienen dedicando.

CONCLUSIONES

Como consecuencia de las actividades desarrolladas por una planta de reciclaje de baterías ácidas se confirma la contaminación por Pb y Cd en los suelos adyacentes. Los contenidos de estos metales disminuyen paulatinamente con la distancia a la planta sugiriendo que la depositación de partículas, constituidas fundamentalmente por óxidos de Pb y Fe, es la causa principal de la contaminación de los suelos.

El análisis de la extracción química secuencial pone de manifiesto el alto grado de disponibilidad del Pb en los suelos más contaminados, relacionado con la solubilidad de las partículas y las características físico-químicas de los suelos. La acidificación del suelo provocada por el vertido de efluentes residuales ácidos provenientes de la planta de reciclaje no sólo altera alguna de sus propiedades (pH, conductividad eléctrica, contenido en óxidos de hierro, capacidad de intercambio catiónico, mineralogía de la fracción arcilla), sino que aumenta ostensiblemente la disponibilidad del Pb en el suelo.

Los resultados de este estudio ponen de manifiesto el peligro ambiental que puede suponer tanto el incorrecto control de los efluentes líquidos y de las emisiones de partículas contaminantes de las plantas de reciclaje de baterías ácidas de plomo como el incumplimiento de las normativas especificadas a este respecto.

REFERENCIAS

- BOE (Boletín Oficial del Estado) (1990). Núm. 262, Real Decreto 1310/1990, España.
- Chaney R.L., Brown J.L., Stuczyski T.I., Daniels W.L., Henry Ch.L., Li Y.M., Siebielec G, Malik M., Angle S.S., Ryan J.A. y Compton H. (2000). Risk assessment and remediation of soils contaminated by mining and smelting of lead, zinc and cadmium. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 16, 175-192.
- Chlopecka A., Bacon J.R., Wilson M.J. y Kay J. (1996). Forms of cadmium, lead and zinc in contaminated soils from southmest poland. *J. Environ. Qual.* 25, 69-75.
- EEC (1991). Council Directive of 12 December 1991 on hazardous waste (91/689/EEC) (OJL 377, 31.12.1991).
- FAO (1990). Soil map of the world (Revised Legend). Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome.
- Farago M.E., Thornton I., White N.D., Tell I. y Martensson M. (1999). Environmental impacts of a secondary lead smelter in Landskrona, southern Sweden. *Environ. Geochem.* 21, 67-82.
- Hessling J.L., Esposito M.P., Traver R.P. y Snow R.H. (1986). Results of bench-scale research efforts to wash contaminated soils at battery recycling facilities. En: *Metals speciation, separation and recovery.* (J.W. Patterson y R. Passino, Eds). Lewis Publishers, Chelsea, MI, Vol. 2, pp. 497-511.
- Hunt A., Johnson D.L., Watt, J.M. y Thornton I. (1992). Characterizing the sources of particulate lead in house dust by automated scanning electron microscopy. *Environ. Sci. Technol.* 26, 1513-1522.
- IGME (2002). *Determinación de niveles de fondo y niveles de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos de la Comunidad de Madrid.* Publicaciones del Instituto Geológico y Minero de España (IGME) Serie: Medio Ambiente. Terrenos contaminados. N° 2, 167 p.
- Ma L.Q. y Rao J.N. (1997). Chemical fractionation of Cd, Cu, Ni and Zn in contaminated soils. *J. Environ. Qual.* 26, 259-264.
- Manceau A., Boisse M.C., Sawet G, Hazemann J.L., Mench M., Cambier P. y Prost R. (1996). Direct determination of lead speciation in contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1540-1552.
- MAPA (1986). *Métodos Oficiales de Análisis.* Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Madrid, 532 p.
- McKeague J.A. y Day J. (1965). Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al oxides in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.* 46, 13-22.
- MOTMA (1990). *El Medio Ambiente en España.* Ministerio de Obras Públicas, Transporte y Medio Ambiente. Madrid. 109 p.
- Nedwed T. y Clifford D.A. (1997). A survey of lead battery recycling sites and soil remediation processes. *Waste Managem.* 17, 257-269.
- Onianwa P.C. y Fakayode S.O. (2000). Lead contamination of topsoil and vegetation in the vicinity of a battery factory in Nigeria. *Environ. Geochem.* 22, 211-218.
- Palacios H., Iribarren I., Olalla M.J. y Cala V. (2002). Lead poisoning of horses in the vicinity of a battery recycling plant. *Sci. Total Environ.*, 290, 1-3.
- Ramos L., Hernández L.M. y González M.J. (1994). Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from or near Doñana National Park. *J. Environ. Qual.* 23, 50-57.
- Ruby M.V., Davis A., Schoof R. y Sellstone C.M. (1996). Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test. *Environ. Sci. Technol.* 30, 422-430.
- Ryan J.A., Zhang P., Hesterberg D., Chou J. y Sayers D.E. (2001). Formation of chloropyromorphite in a lead-contaminated soil amended with hydroxiapatite. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3798-3803.
- Skinner C.D. y Salin E.D. (1995). Determination of lead in soils surrounding a lead-acid battery manufacturer. *Can. J. Water Qual. Res.* 30, 299-304.
- Small M.J., Nunn A.B., Forslund B.L. y Daily D.A. (1995). Source attribution of elevated residential soil lead near a battery recycling site. *Environ. Sci. Technol.* 29, 883-895.
- Tessier A., Campbell P.G.C. y Bisson M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844-851.
- Thornton I., Davies D.J.A., Watt J.M. y Quinn M.J. (1990). Lead exposure in young children from dust and soil in the United Kingdom. *Environ. Health Perspect.* 89, 55-60.
- Tsuji J.S. y Serl K.M. (1996). Current uses of EPA lead model to assess health risk and action levels for soil. *Environ. Geoch. Health* 18, 25-33.
- Yeh C.Y., Chiu H.Y., Chen R.Y., Yeh K.H., Jeng W.L. y Han B.C. (1996). Monitoring lead pollution near a storage battery recycling plant in Taiwan, Republic of China. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 30, 227-234.