

# Universidad de Huelva

Departamento de Ciencias de la Tierra



## Cartografía geoquímica – ambiental de la ciudad de Huelva

**Memoria para optar al grado de doctor  
presentada por:**

**Marco Tulio Guillén Herrera**

Fecha de lectura: 24 de septiembre de 2024

Bajo la dirección de los doctores:

José Miguel Nieto Liñán

Francisco Macías Suárez

**Huelva, 2024**





---

**UNIVERSIDAD DE HUELVA  
FACULTAD DE CIENCIAS EXPERIMENTALES**

**“CARTOGRAFÍA GEOQUÍMICA – AMBIENTAL DE LA CIUDAD DE  
HUELVA”**

**Marco Tulio Guillén**

**Marzo de 2024**

Directores de Tesis: **Dr. José Miguel Nieto Liñan**  
**Dr. Francisco Macías Suárez**

Institución: Departamento de Ciencias de la Tierra, Universidad de Huelva  
Programa de Doctorado en Ciencia y Tecnología Industrial y Ambiental

## **FINANCIACIÓN**

La presente tesis ha sido desarrollada gracias al Programa Interuniversitario “Geología y Gestión Ambiental de los Recursos Minerales” (inicialmente) y al Programa “Ciencia y Tecnología Industrial y Ambiental” (posteriormente) de la Universidad de Huelva, que me permitieron integrarme en el grupo de investigación “Tharsis” del Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Huelva.

Dejo constancia de mi más profundo agradecimiento al Departamento de Ciencias de la Tierra y a los Servicios Centrales I+D de la Universidad de Huelva por brindarme la facilidad para la realización de una gran parte de los análisis de esta tesis.

En el transcurso de la elaboración de esta tesis se recibieron financiamientos, becas y contratos que permitieron finalizar esta Tesis Doctoral.

- Acciones Integradas Hispano-Italianas, proyecto Ref. HI 2006-0119 entre la Universidad de Huelva y la Universidad de Federico II de Nápoles. El Prof. Dr. Benedetto De Vivo, facilitó la capacitación de Técnicas Geoestadísticas (GeoDAS) que fueron muy útiles en el desarrollo de esta investigación.
- Financiación del Programa de Becas de Excelencia Académica otorgada por la Secretaría Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (SENACYT), de la República de Panamá y el Instituto para la Formación y Aprovechamiento de los Recursos Humanos (IFARHU) en el periodo 2007-2012 en el marco del Programa de Excelencia Académica.
- Ayuda económica brindada por el Programa para alumnado colaborador en el seguimiento y evaluación de los posgrados desarrollados en el Espacio Europeo de Educación Superior durante el curso académico 2011-2013.
- Licencia con salario por estudios de la Universidad Autónoma de Chiriquí durante el periodo 2007-2012.

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco en primer lugar al Dr. José Miguel Nieto como director inicial de este trabajo, por la confianza depositada en mí para llevar a cabo esta tesis doctoral. No solamente por su atinada orientación, sino también por la amistad incondicional brindada a lo largo de todos estos años. José Miguel, no tengo palabras para expresarte mi eterna gratitud. Igualmente estoy profundamente agradecido al Dr. Francisco Macías Suárez, que se sumo a la dirección de esta tesis una vez iniciada. Su labor de orientación ha sido también fundamental para concluir este trabajo con éxito.

Han pasado muchos años más allá de los requeridos para culminar mis estudios del tercer ciclo, que por motivos que no vienen al caso, me llevaron más de diez años terminar esta tesis.

Pero quiero dejar por escrito, quizás como un mensaje a quienes lean esta sección, a que eviten pasar por esta experiencia. Tanto es así que me ha obligado a reescribir esta sección.

Como siempre, en cada ardua tarea hay un sinnúmero de compañeros con los cuales hemos trabajado directa o indirectamente y que no puedo dejar de reconocer de ninguna manera. En primer lugar, a Joaquín, con quien más compartí el desarrollo de este trabajo, desde su inició, durante las etapas de muestreo a lo largo de los 147 Km<sup>2</sup> de la ciudad de Huelva. Gracias Joaqui por tu paciencia en atender cada consulta que te hacía y por todas tus atinadas recomendaciones. Amigo mío, estoy en deuda contigo. De igual manera a Manu, el otro compañero de faenas de campo y fiel compañero, no solo por el apoyo brindado en la etapa de muestreo, sino también por sus valiosos comentarios que me dieron luces en mi investigación en múltiples ocasiones. Gracias por tu amistad sincera y desinteresada demostrada a lo largo de estos años. Sabes de sobra que siempre te tendré en un lugar especial. Seguro que en el futuro nos reuniremos en algún momento.

El desarrollo de una tesis definitivamente es muy estresante. Sabemos cómo inicia, pero nunca sabremos cómo y cuándo termina. Si bien es cierto se viven muchas horas de angustia y desesperación cuando no obtenemos los resultados esperados, por otra parte, se obtienen muchas alegrías y satisfacciones. Qué bueno que se inventaron las marchas para olvidar que no somos máquinas y que necesitamos el calor de los amigos y la oportunidad de sonreír a rienda suelta para olvidarnos de las preocupaciones y tristezas propias de los estudios de tercer grado.

A Julio, el chico de la eterna sonrisa, y a quien le agradezco infinitamente por salvarme de los “atacos informáticos” de los cuales fui víctima muchísimas veces.

Mención especial también a Dino por su paciencia en enseñarme muchos trucos informáticos.

A todos los compañeros que nos reuníamos en el Manguara cada día: Lola, Francisco, Ovidio, Julio, Dino, Hans (q.e.p.d.) para compartir interminables tertulias cada día durante la hora del cafelito. Gracias a estos momentos divinos, salíamos convencidos de que habíamos resuelto todos los inconvenientes y dudas que surgían en nuestros trabajos. Muchísimas gracias por los ratos de alegría.

En particular y de manera muy especial dejo plasmado unas palabras a Hans y Dino, con quienes compartí despañco durante más de dos años. Aquí abro un paréntesis, Hans se nos adelantó y ya no está más con nosotros. Debo reconocerle, aunque de manera póstuma, la paciencia de haber soportado mi mal genio y exigencias durante los años que compartimos. Siempre serán considerados con mi más alta estima dentro del núcleo de las personas que forman parte de mis amigos.

Debo de hacer mención especial para dos personas que para mí representan parte de mi familia onubense y que me abrieron las puertas de su casa. Me refiero a Carmen y Reinaldo por haberme brindado su amistad y apoyo incondicional en algunos momentos difíciles. ¡Nunca olvidaré esas maravillosas barbacoas!

Quiero agradecer de manera especial a Gabriel, artífice del programa de doctorado y eterno preocupado por la suerte de todos y c/u de sus hijos putativos. ¡Gabriel, tienes un gran lío a la hora de repartir la herencia! Te estoy muy agradecido por toda su confianza, amistad y apoyo brindado desde un principio.

He dejado para el final mi más profundo agradecimiento al Programa de Becas de Excelencia Académica otorgada por la Secretaría Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (SENACYT), de la República de Panamá y el Instituto para la Formación y Aprovechamiento de los Recursos Humanos (IFARHU) en el periodo 2007-2012 que me permitió ser aceptado en el programa de doctorado de Ciencia y Tecnología Industrial y Ambiental de la Universidad de Huelva, por lo que deseo reconocer a ambas instituciones el apoyo económico, el cuál fue decisivo para la realización de estos estudios.

Expreso también mi agradecimiento a la Universidad Internacional de Andalucía, que fue la primera universidad en donde inicié mis estudios en la primera fase y donde recibí los cursos para los créditos del doctorado.

De igual manera mi reconocimiento se extiende a al Departamento de Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ciencias Experimentales de la Universidad de Huelva que me permitió unirme al grupo de Investigación “Tharsis”, donde pude contar con todo el apoyo de la infraestructura de los Laboratorios de Servicios Centrales I+D, además del apoyo material y de todos sus técnicos.

También debo de reconocer la ayuda económica brindada por el Programa para alumnado colaborador en el seguimiento y evaluación de los posgrados desarrollados en el Espacio Europeo de Educación Superior durante el curso académico 2011-2013.

No puedo dejar de reconocer adicionalmente mi agradecimiento a la Universidad de Nápoles Federico II, y al Profesor Benedetto de Vivo, por permitirme realizar entre junio y diciembre de 2008 el entrenamiento en la técnica geoestadística de Krigeage Multifractal (GeoDAS), con la finalidad de definir las características de la distribución espacial, y su representación cartográfica. La utilización de esta técnica novedosa facilito la estimación de valores de fondo, el estudio de las características geoquímicas de la zona estudiada y el reconocimiento de las anomalías geoquímicas.

Mi eterno agradecimiento a todos y a muchos otros que se escapan a mi memoria en estos momentos.

## **INDICE**

|                 |          |
|-----------------|----------|
| <b>Resumen</b>  | <b>1</b> |
| <b>Abstract</b> | <b>3</b> |

### **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN**

|  |    |
|--|----|
| 1. Introducción  | 6  |
| 1.2 Antecedentes   | 12 |
| 2. Área de Estudio   | 12 |
| 2.1 Contexto Geológico                                       | 13 |
| 2.1.1 Principales unidades estratigráficas                   | 13 |
| 2.1.1.1 Pizarras y Pizarras con Grauvacas, (H12 A3)          | 13 |
| 2.1.1.2 Margas azules, (Tm12 Bc)                             | 13 |
| 2.1.1.3 Limos Arenosos Calcáreos, (T12 Bc)                   | 14 |
| 2.1.1.4 Margas Arenosas, (TmB 21)                            | 15 |
| 2.1.1.5 Arenas y Limos Amarillentos, (TsB21)                 | 15 |
| 2.1.1.6 Arenas y Gravas versicolores, (T2B- Q)               | 15 |
| 2.1.1.7 Formación Roja, glacia, (Qcg)                        | 15 |
| 2.1.1.8 Conglomerados, Gravas, Arenas y Lutitas, (QT1)       | 15 |
| 2.1.1.9 Gravas, Arenas y Lutitas, (QT2)                      | 15 |
| 2.1.1.10 Arenas, Lutitas y Gravas, (QT3)                     | 15 |
| 2.1.1.11 Turberas, (Qt)                                      | 16 |
| 3. Características Fisiográficas e Hidroclimáticas de Huelva | 16 |
| 3.1 Hidrogeografía   | 16 |
| 3.2 Climatología   | 16 |
| 3.3 Edafología   | 17 |
| 4. Objetivos de la Tesis doctoral                            | 18 |
| 5. Estructura de la Tesis doctoral                           | 19 |

**CAPÍTULO 2. CARTOGRAFÍA GEOQUÍMICA AMBIENTAL DE SUELOS DEL MUNICIPIO DE HUELVA (SW ESPAÑA) COMO UNA HERRAMIENTA PARA DETERMINAR LOS VALORES DE FONDO Y LÍNEABASE.**

**CHAPTER 2. ENVIRONMENTAL GEOCHEMICAL MAPPING OF HUELVA MUNICIPALITY SOILS (SW SPAIN) AS A TOOL TO DETERMINE BACKGROUND AND BASELINE VALUES.**

|                           |    |
|---------------------------|----|
| Resumen/Abstract          | 24 |
| 1. Introducción           | 26 |
| 2. Área de Estudio        | 27 |
| 3. Métodos                | 29 |
| 4. Resultados y discusión | 34 |

|  |    |
|--|----|
| 4.1. Arsénico, cadmio, mercurio            | 39 |
| 4.2 Cobalto, cromo, níquel                 | 40 |
| 4.3 Cobre, plomo, zinc                     | 40 |
| 4.4 Berilio, vanadio                       | 41 |
| 4.5 Una aproximación al riesgo de la salud | 42 |

|                 |    |
|-----------------|----|
| 5. Conclusiones | 43 |
|-----------------|----|

**CAPÍTULO 3. APLICACIÓN DE TÉCNICAS ESTADÍSTICAS MULTIVARIANTES PARA EVALUAR EL RIESGO AMBIENTAL EN LOS SUELOS DEL MUNICIPIO DE HUELVA (SO PENÍNSULA IBÉRICA).**

**CHAPTER 3. HEAVY METALS FRACTIONATION AND MULTIVARIATE STATISTICAL TECHNIQUES TO EVALUATE THE ENVIRONMENTAL RISK IN SOILS OF HUELVA TOWNSHIP (SW IBERIAN PENINSULA).**

|   |    |
|---|----|
| Resumen/Abstract  | 48 |
| 1. Introducción   | 50 |
| 2. Materiales y Método  | 51 |
| 3. Resultados y discusión                                     | 58 |
| 3.1 Análisis Estadístico                                      | 58 |
| 3.1.1 Análisis Unívariantes, concentración de Metales Pesados | 58 |
| 3.1.2 Análisis Bivariante, Coeficientes de Correlación        | 58 |
| 3.1.3 Análisis de Componentes Principales                     | 58 |
| 3.1.4 Análisis de Clúster (CA)                                | 60 |
| 3.2 Fraccionamiento de Metales Pesados, Extracción Secuencial | 63 |
| 3.3 Evaluación Potencial del Riesgo Ecológico                 | 64 |
| 4. Conclusiones   | 69 |

**CAPÍTULO 4. BIOACCESIBILIDAD Y EXPOSICIÓN HUMANA A METALES EN SUELOS URBANOS (HUELVA, SO DE ESPAÑA): EVALUACIÓN POR EXTRACCIÓN GÁSTRICA IN VITRO.**

**CHAPTER 4. BIOACCESSIBILITY AND HUMAN EXPOSURE TO METALS IN URBAN SOILS (HUELVA, SW SPAIN): EVALUATION BY IN VITRO GASTRIC EXTRACTION.**

|   |    |
|---|----|
| Resumen/Abstract  | 74 |
| 1. Introducción   | 76 |
| 2. Métodos  | 77 |
| 2.1 Área de Estudio   | 77 |
| 2.2 Procedimiento de extracción in vitro y control de calidad | 82 |
| 2.3 Cálculos de Bioaccesibilidad                              | 82 |
| 2.4 Análisis geoestadístico de bioaccesibilidad por WISH      | 82 |
| 2.5 Evaluación del Riesgo para la salud                       | 83 |
| 2.5.1 Escenarios de exposición                                | 83 |
| 2.6 Evaluación de riesgos no cancerígenos                     | 83 |
| 2.7 Evaluación del riesgo carcinogénico                       | 84 |
| 3. Resultados y discusión                                     | 85 |

|   |     |
|---|-----|
| 3.1 Concentración pseudototal de elementos traza                  | 85  |
| 3.2 Bioaccesibilidad de elementos potencialmente tóxicos          | 86  |
| 3.3 Distribución espacial y marco geológico-antrópico relacionado | 90  |
| 3.4 Biodisponibilidad Relativa Ajustada                           | 92  |
| 3.5 Evaluación de la exposición humana y riesgos para la salud    | 93  |
| 4. Conclusiones   | 96  |
| <b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>                                 | 98  |
| <b>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES</b>                                   |     |
| Conclusiones Generales  | 102 |
| Publicaciones   | 106 |

## RESUMEN

La ciudad de Huelva concentra actualmente algunos de los polígonos industriales más grandes e importantes de España con una actividad industrial muy importante y que en su conjunto generan una gran cantidad de materias primas, elaboradas y también gran diversidad de potenciales contaminantes: ánodos de cobre, ácido sulfúrico, lodos electrolíticos, agroquímicos, detergentes, alimentación animal, abonos agrícolas, cenizas de combustión de biomasa, etc.

Esta situación ha provocado en el entorno de estos polígonos industriales la presencia de muchos metales potencialmente tóxicos con efectos nocivos para la salud humana y el equilibrio de los ecosistemas.

Adicionalmente, el término municipal de Huelva presenta una intensa actividad agrícola en el sector norte que potencialmente puede contribuir a la generación de contaminantes presentes en productos fitosanitarios que también pueden afectar al entorno.

El término municipal de Huelva se desarrolla entre los Ríos Tinto y Odiel, los cuales son portadores de una elevada carga de metales: Fe, Cu, Zn, Pb, Cd, Mn, As, etc. y sulfatos, procedentes de la lixiviación de los depósitos de sulfuros de la Faja Pirítica Ibérica (FPI).

La tesis se ha estructurado en cuatro partes interrelacionadas entre sí, con la finalidad de abordar de manera más sistemática los diferentes capítulos que conforman esta investigación.

El Capítulo 1 inicia con la Introducción, en donde se realiza un resumen general de la temática a ser desarrollada en los capítulos posteriores. Este capítulo justifica la relevancia de la investigación. A continuación, se hace un planteamiento sobre la problemática actual, destacando el peligro que representa la contaminación por metales pesados. Posteriormente se revisan los antecedentes y las características del área de estudio hasta plantear los objetivos que se persiguen en esta investigación seguida de la estructura encontrada a lo largo de esta tesis pasando por la metodología con un resumen de cada capítulo hasta llegar finalmente a un resumen de las principales conclusiones.

El Capítulo 2 corresponde a los resultados de la primera publicación: *Environmental geochemical mapping of Huelva municipality soils (SW Spain) as a tool to determine background and baseline values*. Este capítulo trata de la aplicación de una técnica geoestadística que utiliza un software combinado (GIS-GeoDAS) en 150 muestras de suelos superficiales analizados para elementos mayores y elementos traza mediante ICP-MS con el propósito de identificar las posibles fuentes de contaminación y relacionarlas con las variables estudiadas. La aplicación de esta técnica permitió establecer valores de fondo que resultaron ser muy similares a otros estudios de estimación de antecedentes en el área.

El Capítulo 3 corresponde a los resultados de la segunda publicación: *Heavy metals fractionation and multivariate statistical techniques to evaluate the environmental risk in soils of Huelva Township (SW Iberian Peninsula)*. Este estudio ha demostrado que, utilizando una combinación de análisis estadísticos multivariados, datos de extracción secuencial e índices de riesgo ecológico, se puede producir una evaluación efectiva de la calidad ambiental en áreas afectadas por varias fuentes de contaminación antropogénica. Este capítulo se enfoca en la aplicación del Método BCR modificado de tres etapas para evaluar la movilidad y persistencia de metales en 25 muestras de suelos representativas del área de estudio. Los resultados de la movilidad, basada en la sumatoria de las tres primeras fases del método se indican en orden decreciente: Cu (82.01%) > Zn (71.14%) > Cd (68.35%) > Ni (50.44%) > Pb (36.39%) > Cr (29.22%) > As (18.82%).

Finalmente, el Capítulo 4 presenta los resultados del tercer artículo: *Bioaccessibility and human exposure to metals in urban soils (Huelva, SW Spain): evaluation by in vitro gastric extraction*. En este capítulo se analizan las consecuencias para la salud de la potencial exposición de humanos a los contaminantes inorgánicos presentes en las muestras de suelo analizadas en esta tesis bajo diferentes vías de exposición (ingestión oral, inhalación o absorción cutánea). Se analizan dos posibles escenarios: 1) Suelos para uso residencial o recreativos y 2) Suelos para uso Industrial o Comercial. Los resultados confirman que el riesgo potencial de los suelos para la salud humana no debe evaluarse exclusivamente en función de su concentración (total o parcial).

## **ABSTRACT**

The city of Huelva currently concentrates some of the largest and most important industrial estates in Spain with a very important industrial activity and which together generate a large amount of raw and processed materials and also a great diversity of potential contaminants: copper anodes, sulfuric acid, electrolytic sludge, agrochemicals, detergents, animal feed, agricultural fertilizers, biomass combustion ashes, etc.

This situation has caused the presence of many potentially toxic metals in the surroundings of these industrial estates with harmful effects on human health and the balance of ecosystems.

Additionally, the municipality of Huelva has intense agricultural activity in the northern sector that can potentially contribute to the generation of contaminants present in phytosanitary products that can also affect the environment.

The municipal area of Huelva is developed between the Tinto and Odiel Rivers, which are carriers of a high load of metals: Fe, Cu, Zn, Pb, Cd, Mn, As, etc. and sulfates, from the leaching of sulfide deposits of the Iberian Pyritic Belt (FPI).

The thesis has been structured into four interrelated parts, with the aim of addressing in a more systematic way the different chapters that make up this research.

Chapter 1 begins with the Introduction, where a general summary of the topic to be developed in subsequent chapters is made. This chapter justifies the relevance of the research. Next, a statement is made about the current problem, highlighting the danger posed by contamination by heavy metals. Subsequently, the background and characteristics of the study area are reviewed until the objectives pursued in this research are stated, followed by the structure found throughout this thesis, passing through the methodology with a summary of each chapter until finally reaching a summary of the main conclusions.

Chapter 2 corresponds to the results of the first publication: Environmental geochemical mapping of Huelva municipality soils (SW Spain) as a tool to determine background and baseline values. This chapter deals with the application of a geostatistical technique that uses a combined software (GIS-GeoDAS) in 150 samples of surface soils analyzed for major elements and trace elements using ICP-MS with the purpose of identifying the possible sources of contamination and relating them to the variables studied. The application of this technique allowed us to establish background values that turned out to be very similar to other background estimation studies in the area.

Chapter 3 corresponds to the results of the second publication: Heavy metals fractionation and multivariate statistical techniques to evaluate the environmental risk in soils of Huelva Township (SW Iberian Peninsula). This study has shown that, using a combination of multivariate statistical analyses, sequential extraction data and ecological risk indices, an effective assessment of environmental quality can be produced in areas affected by various sources of anthropogenic pollution. This chapter focuses on the application of the modified three-stage BCR Method to evaluate the mobility and persistence of metals in 25 representative soil samples from the study area. The mobility results, based on the sum of the first three phases of the method, are indicated in decreasing order: Cu (82.01%) > Zn (71.14%) > Cd (68.35%) > Ni (50.44%) > Pb (36.39 %) > Cr (29.22%) > As (18.82%).

Finally, Chapter 4 presents the results of the third article: Bioaccessibility and human exposure to metals in urban soils (Huelva, SW Spain): evaluation by in vitro gastric extraction. This chapter analyzes the health consequences of the potential exposure of humans to inorganic contaminants present in the soil samples analyzed in this thesis under different exposure routes (oral ingestion, inhalation or skin absorption). Two possible scenarios are analyzed: 1) Land for residential or recreational use and 2) Land for Industrial or Commercial use. The results confirm that the potential risk of soils for human health should not be evaluated exclusively based on their concentration (total or partial).

## **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN**

## 1. INTRODUCCIÓN

La humanidad tiene ante sí el mayor de los desafíos que ha enfrentado a lo largo de toda su historia: el de mantener y preservar nuestro medioambiente. En todo el mundo existe una continua preocupación sobre la amenaza que representan los desechos derivados de la actividad antropogénica. Los efectos derivados de esta actividad pueden ser muy diversos perjudicando directamente la calidad de las aguas, los suelos y el aire; del medio natural en general, constituyendo de esta manera, un pasivo oculto que origina depreciaciones importantes de nuestro entorno. El sistema agua-aire-suelo, vital para nuestra supervivencia, ha sufrido un incremento notable en la concentración de sustancias químicas que podrían ser nocivas para la salud de la población. La afectación de la delicada interrelación entre los compartimentos de este sistema puede provocar serios problemas de contaminación de los afluentes naturales (superficiales o subterráneos), además de representar una grave amenaza a la población humana al exponernos al contacto con algunos contaminantes, muchos de ellos de gran peligrosidad para nuestra salud.

El aumento descontrolado de la población, la degradación de los suelos y la contaminación en todas sus formas, constituyen un riesgo muy grande que compromete la sostenibilidad del suelo y los sistemas acuáticos como principales fuentes esenciales para el desarrollo de nuestras actividades. Un monitoreo sistemático de los suelos nos permite una mejor comprensión del efecto provocado por el cambio climático y su impacto en la evolución de la biodiversidad y así conocer el destino y origen de los elementos traza, incluyendo los radionúclidos en suelos y en el ambiente. Los estudios sobre la distribución de elementos traza en suelos son esenciales cuando intentamos conocer el estado actual de los ambientes terrestres, posibles causas de contaminación y desequilibrios en función de su deficiencia y toxicidad.

La ciudad de Huelva concentra actualmente algunos de los polígonos industriales más grandes e importantes de España con una actividad industrial muy importante (Polo Químico, Refinería de Petróleo, antigua industria de Celulosa, Puerto de Huelva y otros de menor envergadura), que en su conjunto generan una gran cantidad de contaminantes (producción de ánodos de cobre, ácido sulfúrico, lodos electrolíticos y abrasivos, desechos residuales, producción de energía a partir de combustibles fósiles, agroquímicos, detergentes, alimentación animal, abonos agrícolas, producción de pasta de celulosa entre otros). Esta situación ha provocado la presencia de muchos metales potencialmente tóxicos con efectos nocivos para la salud humana y el equilibrio de los ecosistemas. Adicionalmente en Huelva se presenta una intensa actividad agrícola en el sector norte que contribuye a la generación de contaminantes presentes en las formulaciones químicas y que afectan al entorno.

El término municipal de Huelva se desarrolla entre los Ríos Tinto y Odiel, los cuales son portadores de una elevada carga de metales y metaloides (Fe, Cu, Zn, Pb, Cd, Mn, As, etc.) y sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) procedentes de los depósitos de sulfuros de la Faja Pirítica Ibérica (FPI). La distribución geoquímica de un elemento no depende exclusivamente de los procesos formadores de rocas. Además de la composición de la roca madre, la topografía, el clima y la biota, debemos también considerar las propiedades físico-químicas que finalmente determinaran el método extractivo que permita la separación e identificación del elemento de interés (Palumbo et al., 2000; Salminen & Gregorauskiene., 2000; Lasheras et al., 2006). Otros factores también parecen controlar el destino y comportamiento de los elementos en los suelos: propiedades físico-químicas como textura, estructura y porosidad (Cousins et al., 1999; Backe et al., 2004), contenido de materia orgánica (Backe et al., 2004), humedad (Hippelein & McLachlan, 2000), solubilidad (Walker et al., 1996), factores meteorológicos como temperatura del aire (Jury et al., 1987), dirección del viento (Backe et al., 2004), y la proximidad a las fuentes contaminantes, entre otros.

Es imprescindible, entonces, conocer cuáles son los valores de fondo natural presentes en estas fuentes para poderlos separar de aquellos que se derivan de la actividad antropogénica. La contaminación de un suelo no se puede estimar únicamente a partir de las concentraciones totales de las especies contaminantes frente a valores referenciales, además es importante considerar otros factores como: la biodisponibilidad, movilidad, persistencia y carga crítica (Calvo de Anta et al., 1999).

- Biodisponibilidad: es la facilidad para la asimilación del contaminante por los organismos con consecuencias positivas o negativas.
- Movilidad: controla la distribución y el transporte del contaminante a otros sistemas.
- Persistencia: regula el periodo de actividad del contaminante, lo que es una medida de su peligrosidad.
- Carga crítica: representa la máxima concentración de un contaminante en un suelo sin que represente efectos nocivos.

Para determinar el grado de toxicidad de los contaminantes, es muy útil calcular los valores de fondo que presentan los suelos naturales no contaminados. Luego procedemos a establecer los umbrales mínimos que puedan representar contaminación y definir los niveles de toxicidad. La concentración total de metales en un suelo por sí misma, no constituye una medida representativa de su posible toxicidad. También es importante su especiación (soluble, intercambiable, ligada, adsorbida, ocluida etc.), que además de regular su disponibilidad también controlará su grado de toxicidad. Estas consideraciones determinarán decisivamente el efecto contaminante producido.

Es fundamental la correcta definición y determinación de valores referenciales (genéricos, globales, regionales, valores naturales, background, trigger, valores de thresholds, entre otros), debido a que en muchos casos estos términos se traslapan pudiendo provocar desde posibles errores científicos, administrativos, hasta falsas interpretaciones legales (Bech & Bini, 2008). El término de fondo geoquímico de elementos fue redefinido a raíz de un programa global en el cual participaron 26 países de la comunidad europea (FOREGS, 1993) con la finalidad de establecer una referencia geoquímica global de línea base para más de 60 elementos, su concentración en el medio ambiente y otras aplicaciones. Así la Union of Geological Science, la Internacional Association of Geochemistry and Cosmochemistry conjuntamente con la UNESCO unieron esfuerzos en década de los 90 para darle continuidad al proyecto responsable de establecer y coordinar los niveles de fondo de muchos países europeos previamente iniciado por la FOREGS.

La metodología aplicada se hizo en base a los estándares de la Geochemical Reference Network. La línea base se refiere al contenido actual de un elemento en su ambiente superficial en un momento dado y es independiente de su origen. La toxicidad y movilidad de los metales pesados en los suelos no dependen únicamente de su concentración, también debemos de considerar otros factores como la especiación, propiedades químicas y algunas condiciones: pH, potencial redox, acción biológica de organismos y la formación de quelatos (Thompson & Frederick, 2002). Adicionalmente también influyen en el comportamiento de los metales el contenido de materia orgánica y las arcillas (Otero et al., 1998).

El peligro real que representan los elementos potencialmente tóxicos (PTE) es determinado principalmente por su grado de asociación y reactividad más que su concentración (Krishnamurti, 2008; Pelfrene et al., 2010). Adicionalmente, la estabilidad de los minerales se ve afectada además de su solubilidad por otros factores: pH, la presencia de otras especies y el tiempo, (Bosso et al., 2008). De ahí la importancia de reconocer la especiación de un metal en las distintas fracciones de suelo para determinar su grado de movilidad, disponibilidad y persistencia. El conocimiento de la calidad del suelo es fundamental cuando tratamos de determinar los efectos derivados de la actividad antropogénica y su impacto en los geo-ecosistemas como consecuencia de sus deficiencias y toxicidades. En este sentido, es fundamental establecer los valores de referencia de los elementos químicos asociados con litologías diferentes si pretendemos distinguir si su fuente es geogénica o antropogénica.

Teniendo en cuenta estas consideraciones es razonable pensar que los contenidos de determinados metales y metaloides en los suelos podrían estar presentes en concentraciones muy superiores a los valores naturales de fondo. La realización de una cartografía geoquímico-ambiental depende de la estimación de los valores de fondo, y estos a su vez de

perfiles no contaminados por actividades antrópicas y con sustratos geológicos de similares características, esto se logra colectando muestras de suelos lo más alejado de la influencia antropogénica.

Una de las limitaciones para este tipo de estudios lo constituye la falta de uniformidad de criterios de referencia en las normativas de la Comunidad Europea y particularmente en la de España sobre la evaluación de metales pesados. En España, es el Ministerio de la Presidencia a través del Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo, además de los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. Sin embargo, estos criterios no son lo suficientemente determinantes en el establecimiento de valores para ciertos contaminantes inorgánicos, especialmente metales. Esto ocasiona graves consecuencias ecológicas ya que jurídicamente no se cuenta con metodologías normalizadas que permitan identificar y caracterizar suelos u otros medios contaminados (Bech & Bini, 2008).

Según estudios de la Agencia Europea del Medio Ambiente (AEMA), se estima que sólo en Europa Occidental existen al menos 500.000 sitios contaminados que requieren remediación (remoción de contaminantes del medio ambiente) para la protección general de la salud humana y del ambiente, o de suelos, pero hasta 3.5 millones podrían estar potencialmente afectados (AEMA, 2010).

El concepto de baseline fue formalmente introducido para definir la concentración de un elemento en su ambiente superficial (Salminen and Gregorauskiene, 2000). El término incluye tanto la concentración geogénica o valor de background y el aporte de concentración que resulta de la actividad antropogénica. Esta aplicación es muy útil para resolver situaciones de índole legal relacionadas con suelos o ambientes contaminados. Este término es opuesto al de background o valor de fondo que viene determinado por factores naturales tales como litología, génesis, cobertura y clima (Salminen & Gregorauskiene, 2000; Baize et al., 2001). El concepto de valor de fondo en los estudios ambientales no involucra necesariamente la ausencia de anomalías de la manera como se aplica para fines de prospección. Aplicamos el término para discriminar entre la concentración de un elemento dentro de un conjunto de muestras no mineralizadas de aquellas que presentan anomalías positivas. Este término representa en prospección la línea de separación entre la concentración media de un elemento químico y la concentración de los mismos analitos como resultado de la actividad antropogénica (Lima, 2008; Albanese et al., 2006). Ambos términos son muy importantes cuando se requiere cuantificar concentraciones de elementos con la finalidad de utilizarlos como referencias límites (Matschullat et al., 2000).

En los últimos años la cartografía geoquímico-ambiental ha cobrado mayor protagonismo como herramienta para poder separar valores de concentraciones geogénicos de los antropogénicos. Su significado es probablemente aún más crítico que cuando es utilizado para fines de prospección mineral (Plant et al., 2001). El uso de mapas geoquímicos para propósitos ambientales es de gran relevancia debido a que proporcionan información muy valiosa que puede ser muy útil para diferenciar la concentración de los valores de fondo de las anomalías antropogénicas.

Teniendo en cuenta estas consideraciones y debido a que en la ciudad de Huelva se concentra una intensa actividad industrial y agrícola, es razonable pensar que, como consecuencia de la misma, los niveles de concentración de determinados elementos pueden estar presentes en los suelos en concentraciones mayores a los valores naturales. Adicionalmente, la ciudad de Huelva al estar ubicada entre los afluentes de los ríos Tinto y Odiel, se ve influenciada por la carga de metales pesados que estas aguas acarrear procedentes de los depósitos de sulfuros asociados a la FPI (Iriarte et al., 2007).

La contaminación de metales pesados se puede dar ya sea a partir de procesos naturales que los extraen de la roca madre o bien a partir de una amplia gama de actividades antropogénicas desde la agricultura (fertilizantes, abonos animales, agroquímicos, entre otros), la minería, extracción, procesado, metalurgia, fundición, etc.; la producción de energía (gasolinas con plomo, manufactura de pilas, plantas de energía, etc.) o los depósitos de residuos (Alloway, 1995).

El suelo no había sido considerado como un recurso medioambiental hasta hace relativamente poco tiempo, a pesar de lo frágil que es como medio receptor de contaminantes (Seoánez, 1999). Se considera que un suelo está contaminado cuando sus propiedades han sido modificadas negativamente por efecto de sustancias químicas potencialmente tóxicas que conlleven algún riesgo inaceptable para la salud humana o el medio ambiente. Además, existen riesgos de enfermedades que podemos asociar a la contaminación de metales en suelos y agua (Lock., Dee Zeeuw, 2000).

A partir de 1992, en la cumbre de Rio de Janeiro, se hizo el reconocimiento de la importancia de la preservación de los suelos y de sus usos potenciales en el contexto de un desarrollo sostenible, sobre todo las relacionadas con la actividad humana. Ya en 1999, la Agencia Europea del Medio Ambiente (AEMA), hizo una estimación de los sitios potencialmente contaminados en Europa Occidental, situándoles entre 300.000 y 1.500.000 Km<sup>2</sup>. Esta cifra es preocupante y es el reflejo de la falta de uniformidad de criterios de los países de la comunidad europea, que acarrear graves consecuencias ecológicas y jurídicas al

no contarse con metodologías normalizadas que permitan identificar y caracterizar suelos u otros medios contaminados.

Son necesarias políticas de prevención y remediación. La primera minimiza los riesgos de contaminación, y la segunda nos permite recuperar lo más rápido posible los suelos afectados por la contaminación. Entre los objetivos que se plantean en la comunidad andaluza (Junta de Andalucía 2015), están los siguientes:

- Identificar, definir y localizar todos los emplazamientos potencialmente contaminados de Andalucía, su naturaleza y situación.
- Establecer un listado de actividades potencialmente contaminantes de suelos.
- Recopilar la información más relevante de cada uno de los emplazamientos supuestamente contaminados.
- Localizar sobre el terreno los emplazamientos previamente seleccionados, valorando los tipos de residuos depositados y/o materias primas almacenadas.
- Registrar de forma estructurada la información recopilada en una base de datos, que, mediante una aplicación informática, permita un manejo ágil y efectivo de la información.
- Jerarquizar los emplazamientos inventariados según un sistema informático diseñado específicamente.
- Definir las tecnologías y sistemas de tratamiento más idóneos tanto desde el punto de vista medioambiental, como técnico y económico.
- El anexo III del Real Decreto 9/2005, del 14 de enero que trata sobre los “Criterios para la consideración de un suelo como contaminado” establece literalmente en el numeral 1, apartados a y b lo siguiente:
  - a) “Que la concentración en el suelo de alguna de las sustancias recogidas en el anexo V excede 100 o más veces los niveles genéricos de referencia establecidos en él para la protección de la salud humana, de acuerdo con su uso”.
  - b) “Que la concentración en el suelo de cualquier contaminante químico no recogido en el anexo V para ese suelo excede 100 o más veces el nivel genérico de referencia calculado de acuerdo con los criterios establecidos en el anexo VII.”

Los metales pesados se encuentran de forma natural en los suelos, pero el incremento de las actividades antropogénica y la proliferación de residuos de toda clase han provocado que se hayan acumulado de forma progresiva. De ahí que se requiere avanzar en los estudios de líneas base de referencia y en el conocimiento de la concentración de metales en suelos contaminados, para establecer regulaciones adecuadas que permitan avances en la protección

del ambiente y de la salud humana (Salminen et al., 1997) y proceder a una evaluación de los suelos contaminados. Es de fundamental importancia desarrollar más estudios que nos permitan obtener información precisa y confiable con objeto de regular aquellos aspectos legales que no estén contemplados actualmente en la legislación vigente de la Junta de Andalucía y particularmente de los suelos de Huelva con el propósito de diagnosticar, prevenir y reducir la contaminación de los suelos a través de una legislación adecuada.

## **1.2 Antecedentes**

Se han realizado numerosos trabajos de investigación relacionados con la contaminación minera y por metales pesados derivados de las actividades antrópicas en el área de estudio, entre los que se puede destacar: Fernández-Caliani et al., (2009; 2012; 2019); Iriarte et al., (2007), Galán et al., (2008); Pérez-López et al., (2010). El espectro de estas investigaciones es muy amplio y variado; desde estudios de contaminación por metales pesados en minas abandonadas, la evaluación del riesgo basado en la contaminación por metales pesados provenientes de la actividad industrial (Chen et al., 2011); el origen y distribución de metales tóxicos y radioactivos hasta estudios de bioaccesibilidad de elementos potencialmente tóxicos en áreas urbanas (Morman et al., 2009; Okorie et al., 2011; Pelfrene et al., 2011); incluyendo estudios sobre la influencia de los vientos en la dispersión de las partículas atmosféricas en su posterior deposición (Querol et al., 2002).

Adicionalmente, la aplicación de técnicas estadísticas multivariantes (Análisis de Componentes Principales, Análisis de Conglomerados (Clúster)) han sido importantes herramientas como complemento de las investigaciones. Entre algunos de los trabajos relacionados con la evaluación de contaminación en suelos por metales pesados caben destacar: Anderson et al., (2009); Zhan et al., (2008); Idris, (2008); Sielaff and Einax, (2007); Zupan et al., (2000).

## **2. ÁREA DE ESTUDIO**

El área de estudio es la ciudad de Huelva, que forma parte de la comunidad de Andalucía y se localiza en el extremo sur-occidental de España. Se encuentra situada entre los paralelos 37°10'06" y 37°52'00" y los meridianos 6°23'20" y 7°31'10" respecto al meridiano de Greenwich (Figura 1.1). Limita al Norte con la provincia de Badajoz, al Sur con el Océano Atlántico, al Este con Sevilla y al Oeste con Portugal.

El término municipal de Huelva se localiza entre los estuarios de los Ríos Tinto y Odiel, cuya confluencia da origen a la conocida como "Ría de Huelva". Estos ríos son de gran significación histórica y social para la ciudad. Sus cuencas fluviales están casi totalmente incluidas dentro de la FPI, asociado a una intensa actividad minera. Ambos y su desembocadura son considerados dos de los sistemas fluviales más contaminados del mundo (Nieto et al., 2007).

## 2.1 Contexto geológico

La geología del área de estudio se caracteriza principalmente por la presencia de materiales sedimentarios que van desde el terciario medio (Mioceno), hasta el Holoceno (Figura 1.2).

### 2.1.1 Principales unidades estratigráficas

Las principales unidades estratigráficas que se describen a continuación han sido resumidas de la Hoja 999 del MAGNA 50 (Huelva) de la cartografía geológica del IGME (Instituto Geológico y Minero de España) en la figura 1.2.

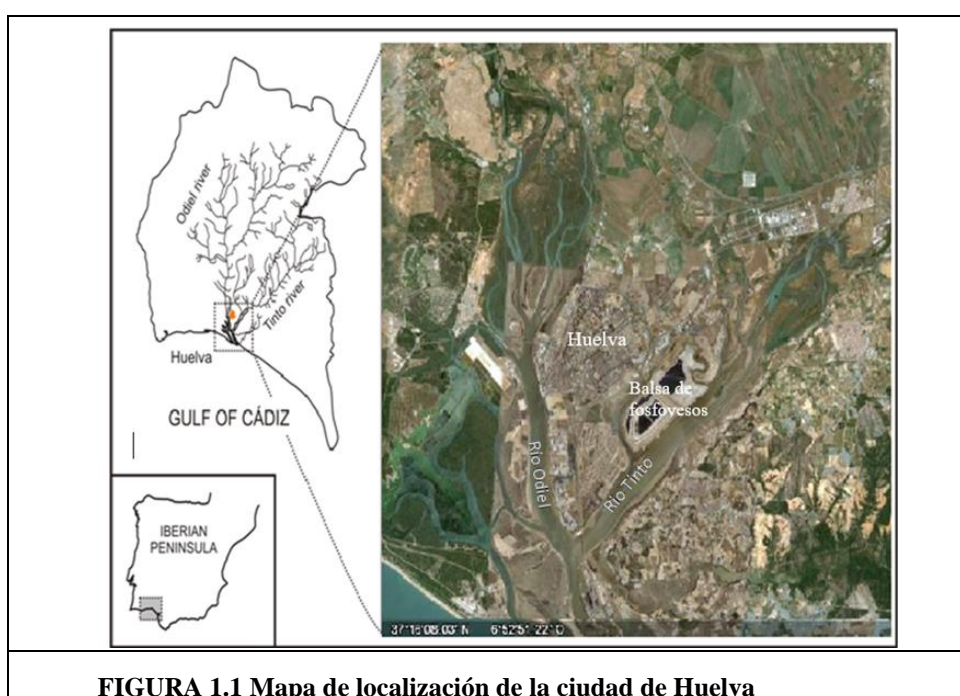


FIGURA 1.1 Mapa de localización de la ciudad de Huelva

#### 2.1.1.1 Pizarras y Grauvacas

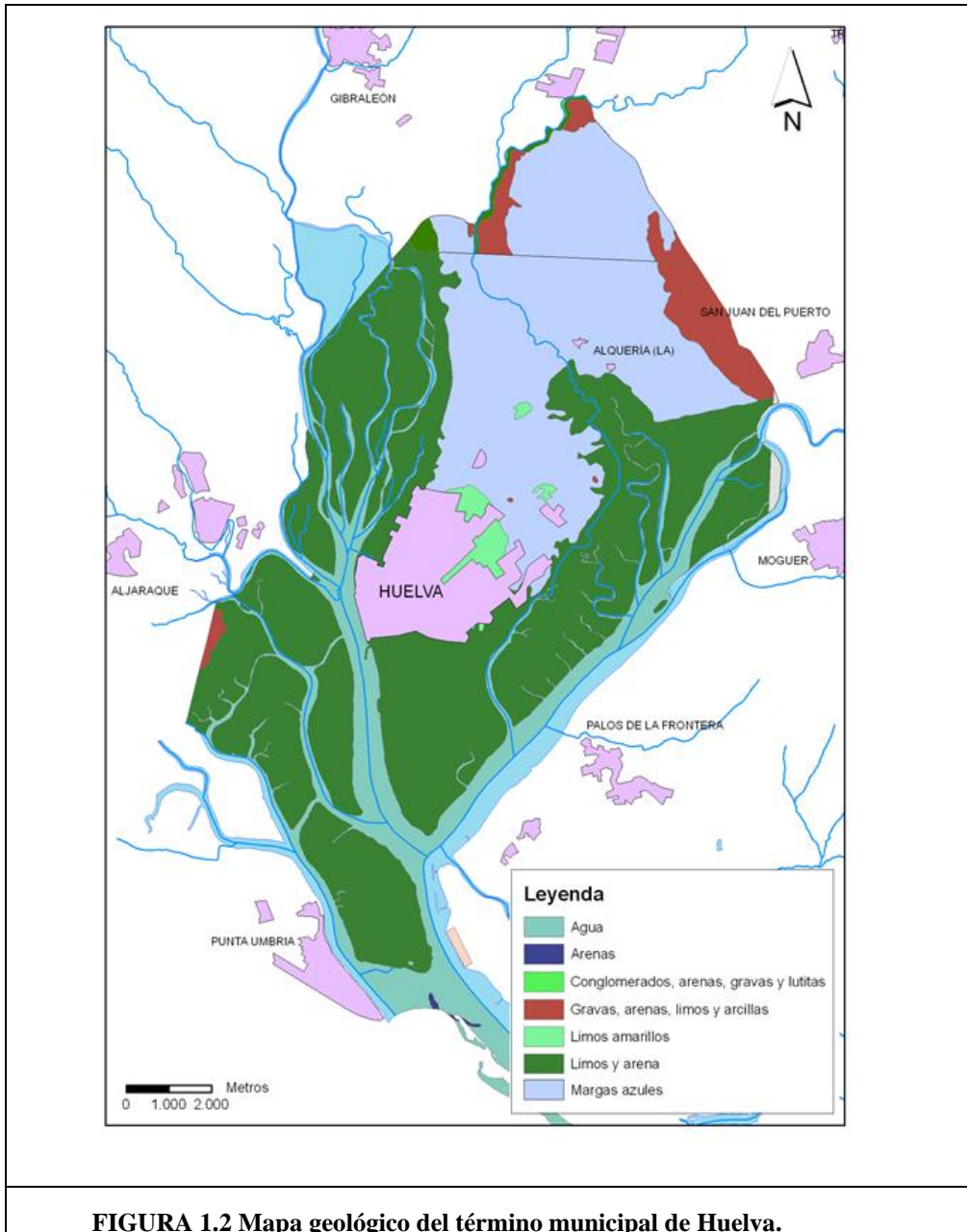
Litológicamente de edad carbonífera, las pizarras son sericíticas con material detrítico, granos de cuarzo, mica, clorita detrítica y materiales opacos.

#### 2.1.1.2 Margas azules

Sin estratificación, coloración gris azuladas, dura, raramente fértidas y con vetas de yeso entre sus grietas. En la parte superior se hacen más arenosas reflejando su carácter regresivo.

### 2.1.1.3 Limos Arenosos Calcáreos

Son arenas de color amarillo que marcan una clara discontinuidad litológica con relación a las margas azules. Presentan alto contenido de arcilla y gran cantidad de glauconita, señal inequívoca de confluencia de aguas continentales con aguas marinas.



#### **2.1.1.4 Margas Arenosas**

Son de naturaleza arenosa de color más claro que las margas azules, con predominancia del color amarillento. Tiene poca cantidad de restos de fauna, con vestigios mal conservados y nódulos de forma mal definida.

#### **2.1.1.5 Arenas y Limos Amarillentos**

En la parte superior de las margas arenosas encontramos arenas arcillosas en medio de suelos fuertemente alterados y derrubios de ladera que no permiten separarlas de las margas arenosas. A diferencia de las anteriores son más ricas en fauna.

En el Cuaternario encontramos unas formaciones muy extensas de arenas muy finas mezcladas en algunos casos con arenas gruesas aportadas por algunos cauces fluviales muy localizados.

#### **2.1.1.6 Arenas y Gravas versicolores**

Datan del Pleistoceno-Cuaternario. Su coloración va desde el amarillo al verde muy claro en la base, luego a blanco y finalmente alcanza el color rojo en la parte superior afectada por tinción. Es singular la presencia de dos o más costras ferruginosas poco separadas y con una potencia de unos 3 cm cada una.

#### **2.1.1.7. Formación Roja, glacis**

En el Periodo Cuaternario, específicamente en el Pleistoceno Inferior se presenta un cambio notable en las condiciones de sedimentación, originando un glacis de depósito con una potencia que va desde 20 m en la zona norte a 10 m en la zona Sur. Está constituido por cantos de tamaño de unos tres cm y por arenas groseras, en algunos casos con estratificaciones cruzadas. Los agentes atmosféricos actúan sobre la coraza ferruginosa en su parte superior, haciendo que la superficie del depósito se presente bajo la forma de una acumulación de cantos totalmente sueltos.

Posterior a los depósitos de glacis el encajamiento de la red fluvial origina tres niveles de terrazas:

#### **2.1.1.8 Conglomerados, Gravas, Arenas y Lutitas**

Terraza a más de 50 m de altura. Presente en la parte superior de los Cabezos de Huelva con potencia aproximada de 7 m sobre arenas plio-pleistocenas. Evoluciona de arenas groseras, pasando a gravas medias y pequeñas fuertemente cementadas y rubefactadas

#### **2.1.1.9 Gravas, Arenas y Lutitas**

Terraza a más de 20 m de altura. Aquí se agrupan los restos de una extensa terraza fluvio-marina que corre paralela a la costa desde El Rompido a la Ría de Huelva. Son depósitos muy poco ordenados, aparentemente con muy poco aplanamiento de los cantos en relación con la terraza superior que permanece intacta.

#### **2.1.1.10 Arenas, Lutitas y Gravas**

Es la terraza superior, a más de 10 m. Se localiza en la parte alta del Río Piedras y Corrales. En el Río Piedras los cantos son de mayor tamaño y anguloso que los del Río Corrales.

#### ***2.1.1.11 Turberas***

Se localizan en el vértice SE de la Hoja Huelva- Los Caños representada en tres pequeñas lagunas: de La Jara, de La mujer y de Las Madres que fueron utilizadas para la extracción de turba. Estas lagunas se asientan sobre zonas excavadas de las arenas plio-pleistocenas.

El resto de las formaciones que componen la Hoja están representadas por Playas, resultado de la removilización de sedimentos del plioceno con importantes cantidades de ilmenita. Y Dunas, las cuales corren paralelas a la flecha de El Rompido y en la correspondiente a Punta Umbría. Termina la Hoja de Huelva con los Depósitos Fluviales, que son extensos depósitos de fango resultado del transporte del material presente en suspensión que termina floculando y depositándose por acción de procesos físico-químicos.

### **3. CARACTERÍSTICAS FISIOGRAFICAS E HIDROCLIMÁTICAS DE HUELVA**

#### ***3.1 Hidrogeografía***

Desde el punto de vista hidrográfico, la Provincia de Huelva pertenece a la demarcación hidrográfica del Guadiana en su sector oeste, a la del Tinto-Odiel-Piedras en la zona central, y al Guadalquivir por el este. Entre los principales ríos que forman parte de esta red se encuentran los ríos Chanza y Múrtigas en la Cuenca del Guadiana, los ríos Piedras, Odiel y Tinto en la parte central de la provincia que suponen aproximadamente el 50% de la superficie provincial, y finalmente la Rivera de Huelva en la Cuenca del Guadalquivir. El municipio de Huelva se encuentra enclavado entre los estuarios formados por las desembocaduras de los ríos Tinto y Odiel (Figura 1.1).

#### ***3.2 Climatología***

El clima de la provincia de Huelva está determinado por los siguientes factores:

- a) Latitud: Se ve influenciada por masas de aire polar y Ártico y por masas de aire subtropical marítimo siendo esta última más importantes por su cercanía geográfica.
- b) Continentalidad: incide marcadamente debido a los extremos de los elementos climáticos al punto de alcanzar hasta los 50° C, por la influencia de las oscilaciones de Siberia y el Sahara.
- c) Proximidad de África: Su proximidad al desierto del Sahara le imparte las características termodinámicas del norte de África, pero de manera menos acentuada que en la vertiente mediterránea.

- d) Balance de Radiación Térmica: la provincia de Huelva sufre de altas tasas de evaporación como resultado del alto número de horas de exposición de la luz solar y características poco accidentadas de su relieve.
- e) Influencia del Atlántico: es uno de los factores más dominantes del clima del área.

El conjunto de estos factores determina que la provincia de Huelva presente un clima mediterráneo seco, con precipitaciones altas en las partes más elevadas donde se pueden alcanzar precipitaciones medias de 1200 mm/año, índice de humedad medio e insolación alta, evaporación significativa y periodo libre de heladas del orden de seis meses. En contraste, las partes más bajas se caracterizan por inviernos suaves con precipitaciones mínimas y evapotranspiración significativa. La temperatura media varía desde 14 °C en la Sierra de Aracena hasta 18.5 °C en las zonas costeras, siendo los meses de julio y agosto donde se registran las temperaturas más altas y las mínimas en enero y febrero.

El área estudiada presenta un clima relativamente seco con precipitación anual de 490 mm, siendo de 35 mm durante el verano. Durante el año la humedad relativa promedio es de 64%. La velocidad máxima de los vientos es de 120-180 Km/h anualmente y el promedio mensual de luz solar es de 248 horas.

### ***3.3 Edafología***

La naturaleza de los suelos de Huelva es el resultado de la influencia ejercida por el sustrato geológico del entorno con relación a su composición química. La alteración climática de la roca fuente ha generado los suelos actuales, por lo que podemos decir que son autóctonos, muy pedregosos, poco desarrollados y con poca profundidad. En términos generales podemos distinguir dos áreas: una al Norte, limitada por una línea imaginaria por las localidades de Trigueros, La Palma del Condado y Patema del Campo y otra zona con materiales diferentes al Sur de esta, donde dominan las calcarenitas, se sitúan Calcisoles, Cambisoles, Regosoles y Luvisoles. Por otro lado, la franja costera se caracteriza por suelos arenosos, resultado de la acción eólica, carentes de perfiles diferenciados y que son típicos de Regosoles. La distribución areal de estas unidades cartográficas conjuntamente con una descripción de sus características morfológicas se muestra en la figura 1.3.



- 3) Determinar los niveles de distribución de la contaminación por metales como valores referenciales a las normativas legales actualmente vigentes que rigen esta materia y que resultan inadecuados.
- 4) Elaborar mapas geoquímicos obtenidos mediante la técnica geoestadística de Krigeage Multifractal (GeoDAS) de metales pesados que representen algún grado de potencial afectación a la salud humana.
- 5) Utilizar el método BCR para estudiar la movilidad y biodisponibilidad de metales potencialmente tóxicos
- 6) Aplicar un ensayo de extracción gastrointestinal in vitro en suelos urbanos para evaluar el porcentaje de bioaccesibilidad (%BA) de elementos potencialmente tóxicos (PTE) en la salud humana.
- 7) Aplicar Técnicas estadísticas multivariantes (Análisis de Componentes Principales y Clúster) para evaluar el grado de contaminación metálica y los diferentes niveles de asociación entre las variables estudiadas.

## 5. ESTRUCTURA DE LA TESIS DOCTORAL

A continuación, describimos la estructura de la presente tesis doctoral que se ha dividido en cuatro capítulos interrelacionadas entre sí, con la finalidad de abordar de manera más sistemática los diferentes capítulos que conforman esta investigación.

El **Capítulo 1** inicia con la Introducción, en donde se realiza un resumen general de la temática a ser desarrollada en los capítulos posteriores. Este capítulo justifica la relevancia de la investigación. A continuación, se hace un planteamiento sobre la problemática actual, destacando el peligro que representa la contaminación por metales pesados. Posteriormente se revisan los antecedentes y las características del área de estudio hasta plantear los objetivos que se persiguen en esta investigación seguida de la estructura encontrada a lo largo de esta tesis pasando por la metodología con un resumen de cada capítulo hasta llegar finalmente a un resumen de las principales conclusiones.

El **Capítulo 2** corresponde a los resultados del estudio “*Environmental Geochemical Mapping of Huelva Municipality Soils (SW Spain) as a tool to Determine Background and Baseline Values*” publicado en la revista *Journal of Geochemical Exploration* 109, (2011) 59-69. Este capítulo se centra en la aplicación de una técnica geo-estadística que utiliza un software combinado (*GIS-GeoDAS*) en 150 muestras de suelos superficiales analizados, con el propósito de identificar las posibles fuentes de contaminación y relacionarlas con las variables estudiadas.

El **Capítulo 3** corresponde a los resultados del trabajo “*Heavy metals fractionation and multivariate statistical techniques to evaluate the environmental risk in soils of Huelva Township (SW Iberian Peninsula)*” publicado en la revista *Journal of Geochemical Exploration* 119-120, (2012) 32-43. Este capítulo se enfoca en la aplicación del método de extracción secuencial BCR modificado de tres etapas para evaluar la movilidad y persistencia de metales en 25 muestras de suelos representativas del área de estudio. Además, se aplican técnicas multivariantes (Análisis de Componentes Principales y Análisis Clúster) que revelan los grados de asociación entre las variables (metales-metaloides), así como el Índice de Riesgo Ambiental (RAC).

Finalmente, el **Capítulo 4** se basa en el estudio “*Bioaccessibility and human exposure to metals in urban soils (Huelva, SW Spain): evaluation by in vitro gastric extraction*” publicado en la revista *Environmental Geochemistry and Health* <https://doi.org/10.1007/s10653-021-00814-4>. En donde se utilizan fluidos artificiales que recrean los procesos biológicos que permiten estimar las cantidades de elementos potencialmente tóxicos (PTEs) biodisponibles. La extracción in vitro se realizó con una solución de glicina 0.4M, la cual simula las condiciones fisiológicas que ocurren durante el proceso digestivo en el estómago para conocer el % de bioaccesibilidad. En este capítulo se analizan las condiciones en que una persona (adultos o niños) se exponen a las diferentes vías de exposición.

## **CAPITULO 2**

**CARTOGRAFÍA GEOQUÍMICA AMBIENTAL DE SUELOS DEL MUNICIPIO DE HUELVA (SW ESPAÑA) COMO UNA HERRAMIENTA PARA DETERMINAR LOS VALORES DE FONDO Y LÍNEABASE**

---

**ENVIRONMENTAL GEOCHEMICAL MAPPING OF HUELVA MUNICIPALITY SOILS (SW SPAIN) AS A TOOL TO DETERMINE BACKGROUND AND BASELINE VALUES**

**Basado en:**

Based on:

**Marco Tulio Guillén**, Joaquín Delgado, Stefano Albanese, José Miguel Nieto, Annamaria Lima Benedetto De Vivo. Environmental geochemical mapping of Huelva municipality soils (SW Spain) as a tool to determine background and baseline values

## **CAPITULO 2**

## **CARTOGRAFÍA GEOQUÍMICA AMBIENTAL DE SUELOS DEL MUNICIPIO DE HUELVA (SW ESPAÑA) COMO UNA HERRAMIENTA PARA DETERMINAR LOS VALORES DE FONDO Y LÍNEABASE**

---

### **Resumen**

Actualmente, la Cartografía Geoquímica Ambiental, aplica programas combinados de GIS-GeoDAS como una herramienta importante en el estudio de suelos contaminados. El Municipio de Huelva, donde varias fuentes de contaminación (relacionadas con el drenaje ácido mina, complejos industriales, desechos urbanos...) es un entorno singular propicio para determinar el contenido natural geogénico (valores de fondo) y la contribución antropogénica (valores de referencia) aplicando el análisis GIS-GeoDAS. Para este propósito, se recolectaron y analizaron 150 muestras de suelo superficial y 6 perfiles de suelo se recolectaron y analizaron empleando ICP-MS e ICP-ES para los elementos principales y en trazas. El análisis estadístico y los valores de fondo establecidos han permitido discriminar dos grupos de elementos: a) fuentes antrópicas (F1: Ag, As, Cd, Cu, Pb, Zn y Hg, entre otros) y b) fuentes naturales (F2: principalmente Al, Co, Cr, Ni, V y). Adicionalmente, los mapas de valores de referencia muestran diversas fuentes de elementos relacionados con procesos DAM en la planicie aluvial del estuario de la Ría del Tinto-Odiel (As, Cd, Cu, Pb y Zn, entre otros) y también asociados con aquellas zonas donde se ha desarrollado una intensa actividad industrial. Los valores de referencia de arsénico, Cd, Cu, Pb, Ag y Zn están por encima de los valores del umbral recomendados por la Directiva de la Comisión de la Comunidad Europea para suelos y lodos y por lo tanto representan un riesgo para la salud humana. Los valores de fondo establecido y de referencia establecidos por GIS-GeoDAS podrían ser utilizados como valores genéricos para la aplicación apropiada de las regulaciones ambientales del suelo en el futuro.

**Palabras Clave:** Cartografía Geoquímica, Valores de fondo, Valores de Línea base, GIS-GeoDAS, Estuario Tinto-Odiel

## ENVIRONMENTAL GEOCHEMICAL MAPPING OF HUELVA MUNICIPALITY SOILS (SW SPAIN) AS A TOOL TO DETERMINE BACKGROUND AND BASELINE VALUES

---

### **Abstract**

*At present, environmental geochemical cartography, using GIS-GeoDAS combined software has become an important tool in the study of polluted soils. Huelva Township, where several sources of pollution (related to acid mine drainage, industrial complexes, urban wastes...) take place is a singular environment to determine the geogenic natural content (background) and the anthropogenic contribution (baseline) applying the GIS-GeoDAS analysis. For this purpose, 150 surficial soil samples and 6 soil profiles were collected and analyzed using ICP-MS and ICP-ES for major and trace elements. The statistical analysis and the background values established have allowed to discriminate two grounds of elements: a) anthropic sources (F1: Ag, As, Cd, Cu, Pb, Zn and Hg, among others) and b) natural sources (F2: mainly Al, Co, Cr, Ni, V and Be). Additionally, baseline maps show several elements sources related to AMD processes in the floodplain of the Tinto–Odiel estuary (As, Cd, Cu, Pb, and Zn, among others) and associated with those areas where intense industrial activity has been developed. Arsenic, Cd, Cu, Pb, Ag and Zn baselines values are above the threshold values recommended by the Directive Commission of the European Community for soils and sludge and therefore represent a risk to human health. The established background and baseline values by GIS-GeoDAS could be used as generic values for the proper application of environmental soil regulations in the future.*

**Keywords:** *Geochemical mapping, Background values, Baseline values, GIS-GeoDAS, Tinto–Odiel estuary.*

## 1. Introducción

El presente estudio se centra en la obtención de mapas geoquímicos que revelan el grado de contaminación de los suelos urbanos y periurbanos de Huelva relacionados con elementos tóxicos y comparan con la legislación europea para enfatizar posibles riesgos para la salud. La contaminación del suelo en áreas urbanas causadas por la actividad antropogénica ha sido objeto de estudios en los últimos años debido al riesgo que representa para la salud humana y el medio ambiente (Albanese et al., 2007; Bech et al., 2007; Cicchella et al., 2005; Loredó et al., 2003).

Los procesos industriales y la actividad agrícola pueden provocar cambios negativos en el medio ambiente y afectan seriamente a los suelos (Cicchella et al., 2008a, b; De Vivo et al., 2003a, b; Fernández-Caliani et al., 2009; Martínez-Sánchez et al., 2008; Tavares et al., 2008; Tume et al., 2008; Vega et al., 2008).

El conocimiento de la calidad del suelo es fundamental cuando intentamos determinar los efectos derivados de la actividad antropogénica y su impacto en los geo-ecosistemas como resultado de su deficiencias y toxicidades. En este sentido, es esencial establecer valores de referencia para los elementos químicos asociados con diferentes litologías indistintamente si provienen de fuentes geogénicas o antropogénicas (Plant et al., 2001).

El concepto de valor basal se introdujo formalmente para definir la concentración de un elemento en su entorno superficial (Salminen, 1997; Salminen y Gregorauskiene, 2000). El término incluye tanto la concentración geogénica o valor de fondo, y la concentración que es el resultado de la actividad antropogénica. Su aplicación es muy útil para resolver situaciones que impliquen regulaciones legales relativas a suelos o ambientes contaminados.

Definir y determinar valores de referencia (genéricos, globales, regionales, locales y naturales, línea de base, umbral, valores de fondo, etc.) en un área de particular interés han dado lugar a confusión en ciertos aspectos, desde lo científico y lo administrativo hasta lo legal, debido a la naturaleza heterogénea de los criterios utilizados (Bech y Bini, 2008).

Los mapas de referencia geoquímicos revelan información sobre la fuente, la distribución y la dinámica de los elementos en el área de estudio, y sugieren si estos son transportados por los efectos de la lluvia, el viento o como resultado de actividad antropogénica (Reimann y de Caritat, 2005).

En este estudio, hemos revisado los resultados previamente existentes de muestreo geoquímico en zonas urbanas y periurbanas de la ciudad de Huelva donde se determinaron los elementos principales, menores y en trazas, y hemos comparado estos resultados con un nuevo muestreo y estudio geoquímico.

Aparte de algunas sustancias orgánicas, los criterios de la legislación española para suelos contaminados no proporcionan un valor límite para sustancias inorgánicas que podrían causar peligrosos para la salud de los animales y de os seres humanos.

Los valores genéricos obtenidos en esta investigación podrían ser un marco de referencia que permitiría identificar y evaluar los riesgos. Por estas razones, el objetivo principal de este estudio es determinar el contenido geogénico (valores de fondo) y la contribución antropogénica (valores de

referencia) de algunos metales/metaloideos potencialmente contaminantes en el suelo del municipio de Huelva aplicando un software consistente en una combinación innovadora SIG-GeoDas.

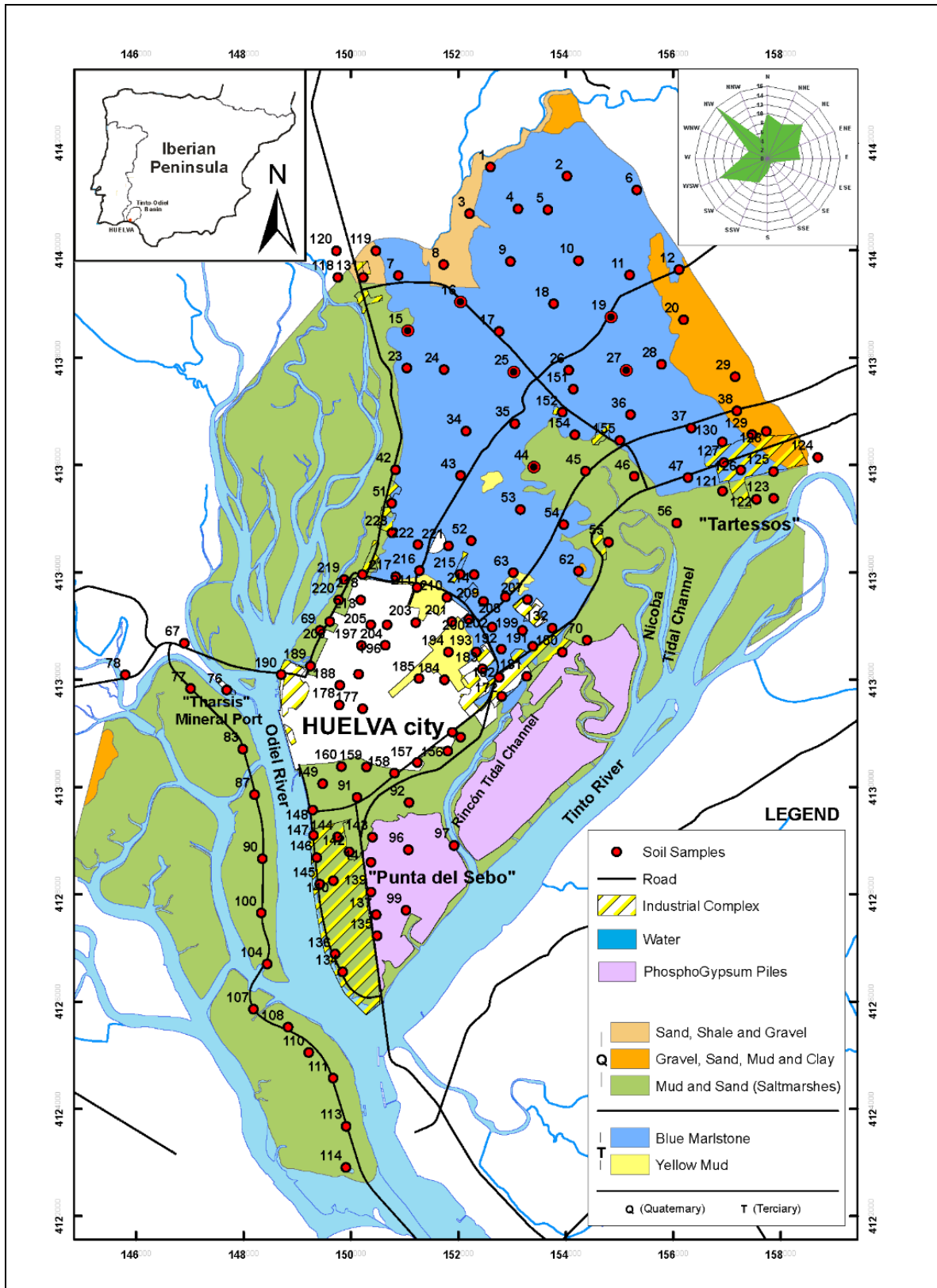
Además, estos valores podrían utilizarse como valores genéricos para la correcta aplicación de regulaciones ambientales del suelo y permitiría identificar y evaluar y el riesgo para la salud de los ecosistemas en el futuro.

## **1. Área de estudio**

### *1.1 Entorno Geológico*

La ciudad de Huelva está situada en el suroeste de España (Fig. 1). Tiene unos 165.000 habitantes y una superficie de alrededor de 147 km<sup>2</sup>. En Huelva, el clima es Mediterráneo, con temperaturas medias máximas y mínimas desde 24,3 hasta 14,1 ° C respectivamente y una temperatura media anual de 19,2 ° C. La precipitación media ha sido 490 mm durante los últimos 20 años (fuente: INM, Instituto Nacional de Meteorología). Predominan vientos del NO y OSO con frecuencias de 12% a 16% debido a la prevalencia de la circulación del viento adaptada a la topografía de estuario (ver la rosa de los vientos en la figura 1). También están presentes algunos vientos menores con el componente N y E también están presentes.

El municipio de Huelva se encuentra en las confluencias de los ríos Tinto y el Odiel ríos ("ría de Huelva"), cuyas cuencas de drenaje reposan principalmente sobre materiales del Paleozoico y, más concretamente, sobre las formaciones del Complejo Volcánico Sedimentario, donde se localizan cantidades relevantes de sulfuros masivos mineralizados (Borrego et al., 2002) denominada como la Faja Pirita Ibérica (IPB). Los cambios naturales de estas mineralizaciones y la actividad minera asociada han causado una contaminación muy antigua en los sedimentos del estuario de los ríos Tinto



**Fig. 1.** Mapa geológico del área de estudio mostrando la ubicación de puntos de muestreo (los puntos negros corresponden a los niveles de fondo seleccionados).

y Odiel haciendo de este estuario uno de los más contaminados del mundo (e.g, Nieto et al., 2007; Sarmiento, 2008).

Los suelos de la zona de estudio también se ven afectados por la actividad de complejos industriales ("Punta del Sebo") desarrollados a lo largo de las orillas de la ría desde 1966 y por la agricultura intensiva en el sector norte. Dos fábricas importantes (fertilizantes, fundiciones de cobre) concentran una amplia gama de actividades industriales que potencialmente podrían generar y dispersar un gran número de contaminantes al medio ambiente, tales como: ácidos inorgánicos, residuos de la combustión de combustibles fósiles, detergentes, residuos de productos metalúrgicos, alimentos para animales y fertilizantes, entre otros. Esta actividad industrial provoca un importante volumen de desechos contaminantes en las aguas, del estuario, añadiendo cantidades significativas de metales pesados y nutrientes a los sedimentos y el agua (Elbaz-Poulichet et al., 1999). Además, algunos de estos desechos potenciales se producen como emisiones atmosféricas que posteriormente son transportadas a los suelos circundantes.

Geológicamente, el área de estudio se caracteriza por la abundancia de lodos, canales, lagunas y esteros junto con zonas de arena y otros materiales donde predominan las arcillas. La zona se caracteriza por la presencia de sedimentos del Holoceno reciente sobre sedimentos siliciclásticos depositados en ambientes marinos y continentales (Civis et al., 1987) que van desde el Mioceno hasta el Plioceno (Fig. 1). Esta sucesión terciaria consiste en una marga basal de color azul grisáceo (formación de arcilla de Gibraleón, GCF) y arenas finas superiores y limo amarillo grisáceo (Formación Huelva) (López-González et al., 2006), mientras que la mayoría de los sedimentos del Holoceno reciente están constituidos principalmente por la arcilla y la arena como típicos sedimentos de los sistemas de estuario.

### **3. Métodos**

#### **3.1. Muestreo y tratamiento físico**

Durante el otoño de 2007, se recolectaron 150 muestras de suelo en una superficie de alrededor de 147 km<sup>2</sup> utilizando una malla de 0.5 km × 0.5 km en las zonas urbanas y de 1.0 km × 1,0 km en áreas periurbanas (Fig. 1). La operación incluyó parques, espacios abiertos, llanuras de lodo, campos de cultivo y áreas industriales. Para minimizar los errores de muestreo, cada muestra consistía en cinco submuestras de 1.0 – 2.0 kg, tomadas en el centro y en los extremos de una cruz de 2 m de ancho y entre 0 y 10 cm profundidad, usando un taladro de acero inoxidable y almacenadas en bolsas de polietileno, siguiendo protocolos internacionalmente adoptados (Salminen et al., 1998).

Para diferenciar la contribución geogénica de la antropogénica de contaminantes potenciales en el área de estudio, cuando un pobre desarrollo del perfil del suelo lo permitió, ha habido perfiles de sustrato de muestreo en los alrededores de la ciudad de Huelva, a una profundidad de entre 15 y 30 cm. Los seis perfiles seleccionados (tab. 1) se localizan en los regosoles y cambisoles calcáreos

(formación terciaria, GCF) del sector septentrional (puntos 15, 16, 19, 25, 27 y 44 en Fig. 1) no relacionados a priori con la actividad antropogénica, aunque siempre hay alguna contribución difusa

**Tabla 1. Concentración de metales de los perfiles seleccionados en el área de estudio para la estimación de los valores de fondo.**

|           | 15A   | 16A   | 19A   | 25A   | 27A   | 44A   | Mean  | SD    |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <b>Ag</b> | 0.048 | 0.010 | 0.034 | 0.053 | 0.042 | 0.051 | 0.040 | 0.015 |
| <b>As</b> | 10.3  | 7.4   | 7.9   | 9.3   | 8.4   | 7.4   | 8.45  | 1.03  |
| <b>Be</b> | 1.2   | 1.0   | 1.2   | 0.8   | 1.1   | 0.6   | 0.98  | 0.15  |
| <b>Cd</b> | 0.15  | 0.10  | 0.14  | 0.11  | 0.13  | 0.14  | 0.13  | 0.02  |
| <b>Co</b> | 9.3   | 9.6   | 11.1  | 10.0  | 11.0  | 7.3   | 9.72  | 0.73  |
| <b>Cr</b> | 46.6  | 55.0  | 52.5  | 35.7  | 51.5  | 29.8  | 45.2  | 6.8   |
| <b>Cu</b> | 17.37 | 12.31 | 17.62 | 19.49 | 19.94 | 18.63 | 17.6  | 2.7   |
| <b>Hg</b> | 0.031 | 0.017 | 0.027 | 0.079 | 0.037 | 0.110 | 0.05  | 0.02  |
| <b>Ni</b> | 24.9  | 24.9  | 28.4  | 21.6  | 27.0  | 18.3  | 24.2  | 2.3   |
| <b>Pb</b> | 20.93 | 16.70 | 20.91 | 41.65 | 21.80 | 38.88 | 26.8  | 8.8   |
| <b>Sb</b> | 0.31  | 0.29  | 0.25  | 0.46  | 0.28  | 0.39  | 0.33  | 0.07  |
| <b>Se</b> | 0.20  | 0.08  | 0.08  | 0.20  | 0.20  | 0.20  | 0.16  | 0.06  |
| <b>Sn</b> | 1.0   | 1.2   | 1.2   | 2.7   | 1.2   | 1.8   | 1.52  | 0.62  |
| <b>Tl</b> | 0.13  | 0.16  | 0.14  | 0.10  | 0.14  | 0.09  | 0.13  | 0.02  |
| <b>V</b>  | 49    | 60    | 57    | 44    | 56    | 32    | 49.7  | 5.8   |
| <b>Zn</b> | 51.9  | 45.1  | 49.4  | 46.4  | 47.9  | 42.7  | 47.2  | 2.4   |

Concentration in mg/Kg. SD (Standard deviation).

de las actividades humanas. Todas las muestras se procesaron de acuerdo con el protocolo descrito por [Salminen et al. \(2005\)](#). Cada muestra se secó en un horno a 40 °C para prevenir la pérdida de volátiles, triturada con un rodillo y luego tamizada a través de una malla de 2 mm. Posteriormente, fue tamizado con una malla de 0,5 mm para separar los restos de vegetación. La muestra total inferior a 2 mm fue triturada hasta una fracción menor de 63 µm para el análisis químico subsecuente.

Se realizaron análisis químicos en los laboratorios de análisis de Acme Ltd. (Vancouver, Canadá), acreditados bajo la norma ISO 9002, por ICP-MS e ICP-AES utilizando el paquete F-MS del grupo 1 de Acme (digestión modificada de Agua Regia) para Ag, Al, As, Au, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Se, Sr, Te, Th, Ti, U, V, W y Zn. Algunos elementos (Au, Ga, Hg, S, Sc, Se, Te, Tl) fueron determinados sólo por ICP-MS mientras que la mayor parte de los elementos traza (Ag, As, B, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sr, Th, U, V, W, Zn) y los elementos mayores (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Ti) fueron determinados por ambos métodos instrumentales (ICP-AES y ICP-MS). La calidad de los datos fue evaluada por estimaciones de exactitud y precisión (tab. 2). La exactitud de las mediciones se calculó basándose en el material de referencia DS7 de Acme. Los materiales de referencia DS7 fueron calibrados a digestión Agua Regia / determinación ICP-MS contra los valores publicados para la digestión de HCl y HNO<sub>3</sub> concentrados del Proyecto Canadiense Certificado de Materiales de Referencia (CCRMP) Till-4 y LKSD-2.

Además, para comprobar la calidad del análisis, duplicados ciegos fueron analizados. De ellos, la diferencia relativa porcentual (% RPD) se calculó como:

$$\%RPD = (S-D) / (S + D) / 2 \times 100$$

dónde: S = valor determinado de las muestras y D = valor de los duplicados. Aproximadamente el 5% de las muestras se analizaron por duplicado mediante controles internos y externos. El error de exactitud y el error de precisión (diferencia de porcentaje relativo de RPD) se estimaron como 5,2% y 1,3% respectivamente, que denotan alta eficiencia en los resultados.

### 3.2 *Análisis químico y control de calidad*

Los análisis químicos se llevaron a cabo en Acme Analytical Laboratories Ltd. (Vancouver, Canadá), acreditado según ISO 9002, por ICP-MS e ICP-AES utilizando el paquete Acme F-MS Grupo 1 (digestión en agua regia modificada) para Ag, Al, As, Au, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Se, Sr, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W y Zn. Algunos elementos (Au, Ga, Hg, S, Sc, Se, Te, Tl) se determinaron únicamente mediante ICP-MS, mientras que la mayoría de los oligoelementos (Ag, As, B, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sr, Th, U, V, W, Zn) y los elementos mayoritarios (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Ti) fueron determinados por ambos métodos instrumentales (ICP-ES e ICP-MS). La calidad de los datos se evaluó mediante estimaciones de exactitud y precisión (Tabla 2). La precisión de las mediciones se calculó basándose en los materiales de referencia internos DS7 de Acme. Los materiales de referencia DS7 se calibraron para la determinación de digestión con agua regia/ICP-MS frente a los valores publicados para una digestión concentrada de HCl y HNO<sub>3</sub> del Proyecto Canadiense de Materiales de Referencia Certificados (CCRMP) TILL-4 y LKSD-2. Además, para comprobar la calidad del análisis, se analizaron duplicados ciegos. A partir de ellos, la diferencia porcentual relativa (% RPD) se calculó como:

$$\% RPD = (S-D) / (S + D) / 2 \times 100$$

Donde: S = valor determinado de las muestras, y D = valor de los duplicados. Casi el 5% de las muestras se analizaron por duplicado utilizando controles internos y externos. El error de precisión y el error de precisión (diferencia porcentual relativa de RPD) se estimaron en 5,2% y 1,3% respectivamente, lo que denota una alta confianza en los resultados.

### 3.3 *Análisis estadístico*

Los resultados de los análisis químicos fueron procesados utilizando los programas XLSTAT-Pro v.5.1 y SPSS v.17.0 para generar los parámetros estadísticos utilizados como guía en la interpretación de los resultados. Los parámetros más relevantes se muestran en la tabla 3 y los histogramas para Ag, As, Cd, Co, Cu, Hg, Pb y Zn se muestran en la figura 2. Se aplicaron técnicas univariantes y multivariantes con el propósito de generar la asociación de factores resultantes del modo R del análisis factorial (Cheng et al., 2006; Doong et al., 2008; Giussani et al., 2008).

El análisis factorial permite simplificar y reducir un gran conjunto de datos en un número menor de datos o factores ortogonales (con magnitud y exactitud) para facilitar la interpretación visualizando las correlaciones que existen entre las variables originales (Capaldí et al., 1982; De Vivo et al., 1984; Jolliffe, 2002).

**Tab.2 Control de calidad de los datos mostrando los límites de detección, exactitud y precisión**

| Elements | Unit  | Detection limit | Accuracy, % | Precision, (%RPD) |
|----------|-------|-----------------|-------------|-------------------|
| Al       | %     | 0.01            | 6.7         | 1.5               |
| Fe       | %     | 0.01            | 1.3         | 0.3               |
| K        | %     | 0.01            | 5.7         | 1.3               |
| Mg       | %     | 0.01            | 0.6         | 0.1               |
| Na       | %     | 0.001           | 15.8        | 3.4               |
| P        | %     | 0.001           | 4.4         | 1.2               |
| S        | %     | 0.02            | 8.6         | 2.3               |
| Ti       | %     | 0.001           | 1.6         | 0.4               |
| As       | mg/kg | 0.1             | 2.5         | 0.6               |
| B        | mg/kg | 1               | 2.3         | 0.5               |
| Ba       | mg/kg | 0.5             | 2.4         | 0.6               |
| Be       | mg/kg | 0.1             | 5.0         | 1.4               |
| Bi       | mg/kg | 0.02            | 2.5         | 0.5               |
| Cd       | mg/kg | 0.01            | 0.5         | 0.1               |
| Co       | mg/kg | 0.1             | 1.6         | 0.4               |
| Cr       | mg/kg | 0.5             | 9.2         | 2.1               |
| Cu       | mg/kg | 0.01            | 3.4         | 0.9               |
| Ga       | mg/kg | 0.1             | 2.6         | 0.6               |
| La       | mg/kg | 0.5             | 4.6         | 1.0               |
| Mn       | mg/kg | 1               | 0.4         | 0.1               |
| Mo       | mg/kg | 0.01            | 4.2         | 1.1               |
| Ni       | mg/kg | 0.1             | 2.0         | 0.5               |
| Pb       | mg/kg | 0.01            | 1.7         | 0.5               |
| Rb       | mg/kg | 0.1             | 8.5         | 4.7               |
| Sb       | mg/kg | 0.02            | 7.2         | 1.6               |
| Sc       | mg/kg | 0.1             | 8.4         | 2.0               |
| Se       | mg/kg | 0.1             | 0.9         | 0.3               |
| Sn       | mg/kg | 0.1             | 9.8         | 2.6               |
| Sr       | mg/kg | 0.5             | 4.4         | 0.9               |
| Th       | mg/kg | 0.1             | 6.4         | 1.5               |
| Tl       | mg/kg | 0.02            | 0.5         | 0.1               |
| U        | mg/kg | 0.1             | 2.2         | 0.5               |
| V        | mg/kg | 2               | 4.4         | 1.2               |
| Zn       | mg/kg | 0.1             | 3.4         | 0.9               |
| Zr       | mg/kg | 0.1             | 0.4         | 0.0               |
| Ag       | µg/Kg | 2               | 8.2         | 2.2               |
| Au       | µg/Kg | 0.2             | 2.5         | 0.2               |
| Hg       | µg/Kg | 5               | 1.5         | 0.4               |

% RPD (Relative percentage difference)

El análisis factorial de modo R fue realizado por medio del software SPSS v.17.0 en una matriz que contiene 38 elementos. Para facilitar la interpretación de los resultados del análisis factorial, una rotación de Varimax (con normalización de Káiser) se aplicó a la matriz de componentes extraídas por el Análisis de Componentes Principales.

Como resultado, los números de variables con altas cargas en cada factor fueron minimizadas tomando esos valores por encima de 0,5 con el fin de destacar aquellos elementos que tienen una excelente distribución de correlación entre ellos.

Un modelo de dos factores, que explica el 72,6% de la variabilidad de los datos, se consideró apropiado para las muestras de suelo de este estudio (tabla 4). Las asociaciones del modelo de dos factores son F1: Sb, Bi, Pb, Zn, As, Cu, Hg, Au, Ag, Cd, Se, S, Tl, Mo, Sn, P, U, Ti, Fe, Co, Na; y F2: Al, Sc, Ga, Cr, Ni, V, Be, K, Th, Zr, Mg, La, Mn, Ba, Fe, Sr, Ca, Co, Rb. Los diferentes factores obtenidos fueron graficados (Fig. 3) e interpretados de acuerdo con su presunto origen (natural, antropogénico o mixto).

#### 3.4. *Cartografía Geoquímica*

En el pasado, la geoquímica se utilizaba principalmente para el propósito de prospección en la exploración mineral, pero en los últimos años se ha convertido en una potente herramienta para evaluar el grado de contaminación producido por las actividades humanas en el medio ambiente. Sin embargo, el principal problema es cuantificar tanto la extensión como intensidad de dicha contaminación, y por lo tanto las consecuencias sociales, económicas y legales derivadas de intentar clasificar estos sitios.

La técnica de mapeo SIG (Sistema de Información Geográfica) fue empleada para estudiar los mapas de distribución espacial para más de 50 elementos contaminantes en suelos de la ciudad de Huelva. Sin embargo, la combinación de SIG y GeoDAS (Cheng, 2003), denominada algoritmo multifractal ponderado por de distancia inversa (MIDW) (Cheng, 1999 a, b) fue utilizada como herramienta para la elaboración de 16 elementos seleccionados. La utilidad de esta técnica en los estudios medioambientales ya ha sido demostrada por Albanese et al. (2008); De Vivo et al. (2009); y Lima et al. (2003, 2008).

En primer lugar, para obtener los patrones generales de estos elementos, se aplicó el método de interpolación espacial de la distancia inversa ponderada (IDW). La elección de la resolución de cuadrícula (50 × 50 m) se basó en: a) un muestreo representativo del área de estudio, b) un radio máximo de búsqueda de 1000 m establecido para muestras cercanas (basado en la ubicación de la muestra y al menos un punto de interpolación) con el fin de obtener un alto peso en la distribución espacial de los puntos circundantes entre cada una de ellas. Además, se utilizó una barrera de interpolación (superficies de agua) para evitar interpolaciones inexistentes. Por supuesto, existe cierta incertidumbre como en cualquier método de interpolación, por lo que los puntos de interpolación deben ser considerados como posibles valores esperados, pero no necesariamente valores verdaderos, que nunca se podrán obtener (Zhang, 2006). Con base en estas premisas, la resolución de una trama definida de 50 × 50 m fue usada para alisar el borde de la trama interpolada obtenida con el software ArcGis.

Posteriormente, los mapas que muestran la distribución de las líneas de base y las anomalías se obtuvieron aplicando el método S-A a los mapas interpolados de IDW (figs. 4 y 5). El método S-A, basado en un análisis espectral de Fourier, es una técnica de filtrado fractal utilizada para separar las anomalías de un elemento de su línea de referencia y valores de fondo (Cheng et al., 1994).

Finalmente, los mapas obtenidos fueron transformados aplicando un filtro fractal C-A (área de concentración espacial) (Cheng et al., 1994; Cheng, 1999 a, b) para definir los rangos de concentración de los elementos. Este filtro reclasificó la trama generada inicialmente basándose en la frecuencia de los valores y definió los intervalos de concentración para facilitar la interpretación de los resultados. Además, las cuadrículas fueron clasificaron con una escala de color usando este método. Los resultados finales se muestran en las Figs. 4 y 5. Como resultado, se pueden generar clases distintas (reclasificación) tales como rangos bajo, intermedios y altos que corresponden aproximadamente a ruido (fondo), valores de referencia y anomalías geoquímicas en el dominio espacial.

#### **4. Resultados y discusión**

La discusión de los resultados está enfocada en revelar el patrón de distribución de elementos que podrían ser contaminantes en el área de estudio. Es bien sabido que elementos tales como As, Cd, Cu, Pb y Zn se asocian a procesos mineros de drenaje de ácidos de los sulfuros polimetálicos IPB (e.g. Fernández- Caliani et al., 1997; Olías et al., 2006) y por lo tanto drenado por los ríos Tinto y Odiel al estuario de Huelva (Nieto et al., 2007). También, en el área de estudio estos elementos podrían asociarse a la eliminación de procesamiento de desechos (e.g. Barba-Brioso et al., 2010; Ruiz). et al., 2008) como otros elementos: Ag, Hg, Se, Sn, Sb y Tl. Finalmente, Co, Cr, Ni, Be, V, se han incluido ya que se les ha referido frecuentemente en la literatura como elementos con una respuesta conservadora a los ciclos sedimentarios (e.g. Aloupi y Angelidis, 2001) lo que se ha demostrado en los últimos trabajos desarrollados en entornos afectados por el proceso de AMD (Delgado et al., 2010; López-González et al., 2006). Los valores de fondo obtenidos (Tabla 5) han sido comparados con diferentes valores: la composición media de la corteza continental (Rudnick y Gao, 2003), los valores medios de los suelos de Andalucía (Galán et al., 2008), los valores medios de suelos de Huelva (Iriarte et al., 2007) y suelos de zonas mineras abandonadas en la provincia de Huelva (Fernández-Caliani et al., 2009). Estos datos también se han completado con la composición geoquímica de la formación estudiada (GCF), la roca parental de esta unidad (formación PQ-Culm) encontrada en la literatura (López-González et al., 2006) y los valores medios del estuario Infiltración sedimentaria (Bacuta-Core).

Los valores de fondo en este estudio son similares a los valores promedio de la corteza continental establecidos por Rudnick y Gao (2003) (Tabla 5). En el caso de los valores de los suelos de Huelva por Iriarte et al. (2007), el Cu, Zn y particularmente As, Cr y Hg son significativamente más altos que los encontrados en este estudio. Las diferencias pueden explicarse por el elevado número de muestras de llanuras de inundación tomadas por estos autores que podrían haber aumentado los valores y, por lo tanto, no son representativas del área fuente. Los valores de fondo obtenidos de Ni, Co y Cd en ambos estudios son muy similares y menores para Zn en este estudio.

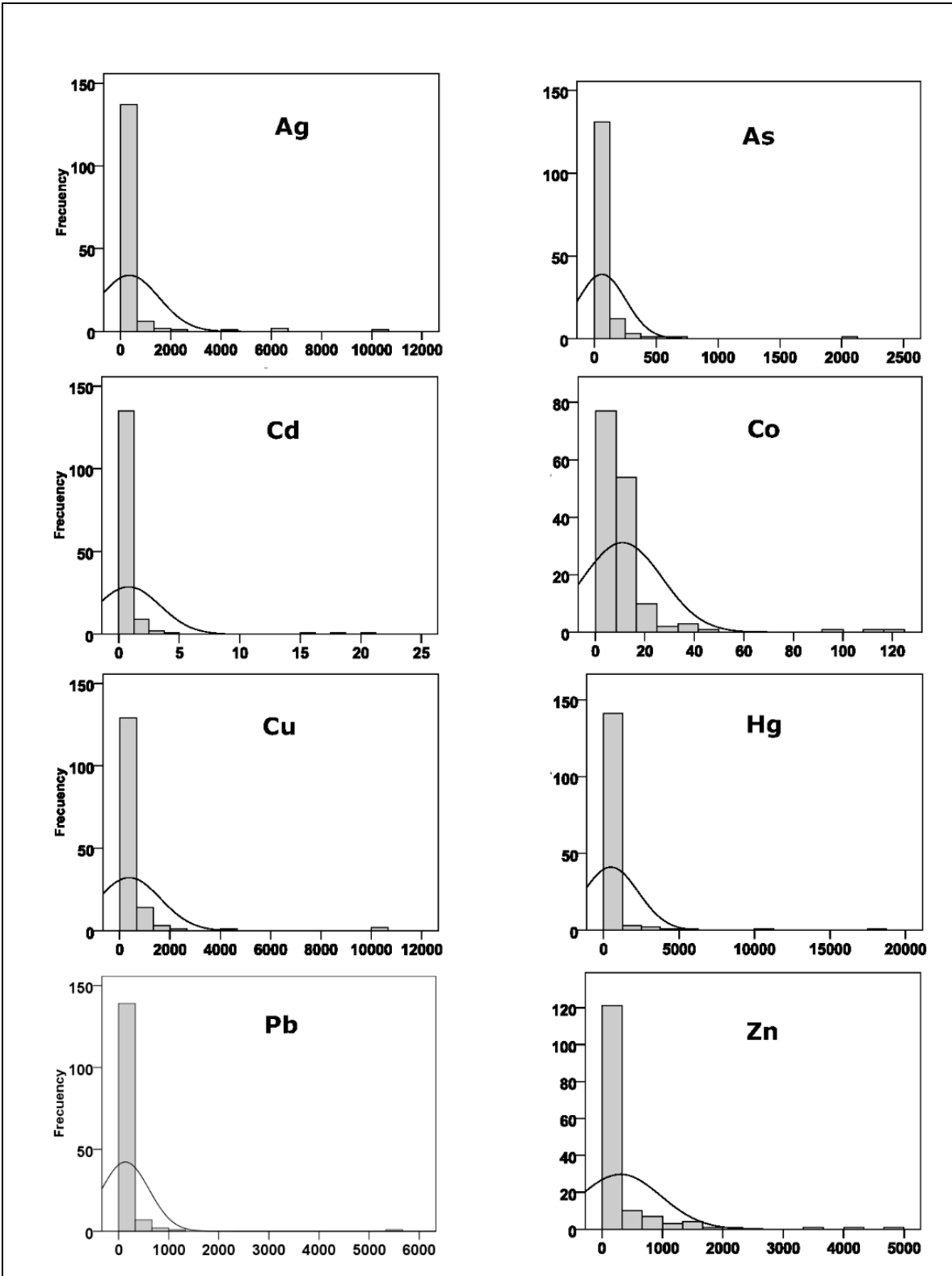
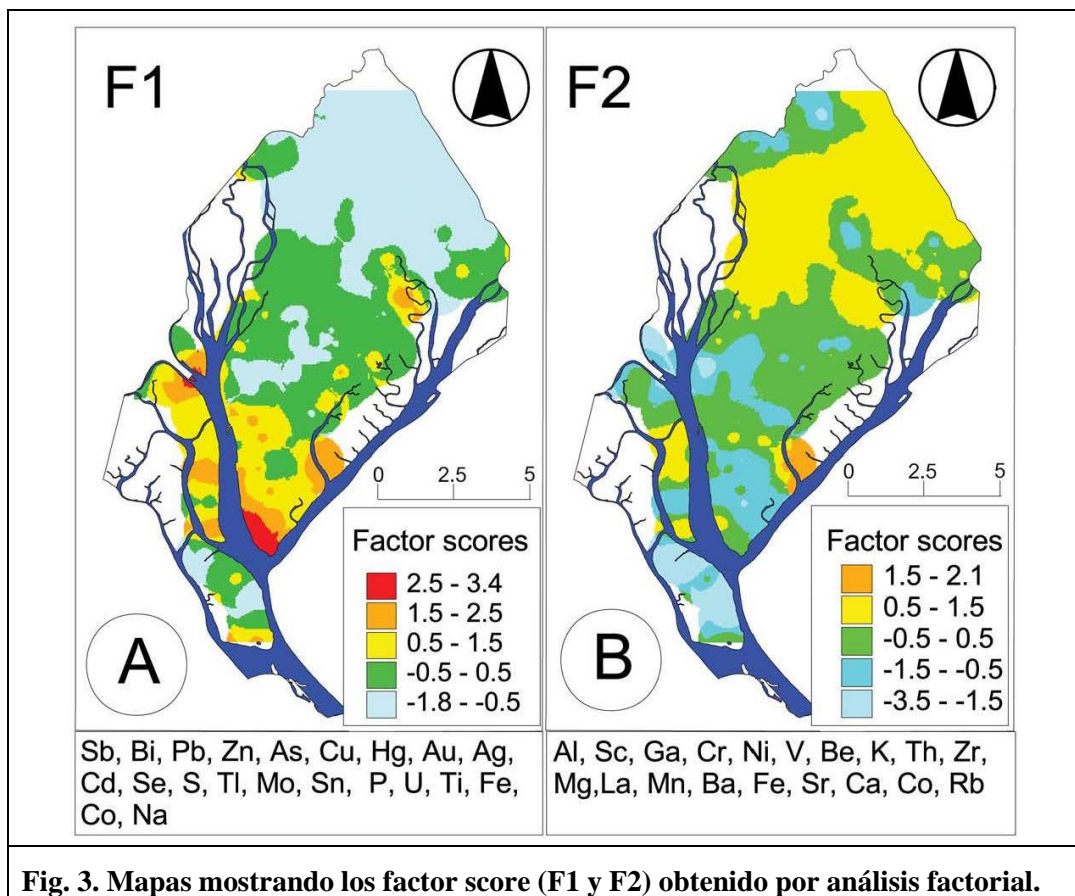


Fig. 2. Histogramas y curvas de frecuencia acumulativa para los elementos seleccionados.

**Tabla 4. Modelo de factor rotacional Varimax (dos factores) para de 150 muestras de suelos superficiales**

| <b>FACTORS</b>    | <b>F1</b>   | <b>F2</b>  |
|-------------------|---|--|
| Elements          | Sb, Bi, Pb, Zn, As, Cu, Hg<br>Au, Ag, Cd, Se, S, Ti, Mo<br>Sn, P, U, Ti, Fe, Co, Na | Al, Sc, Ga, Cr, Ni, V, Be,<br>K, Th, Zr, Mg, La, Mn, Ba,<br>Fe, Sr, Ca, Co, Rb |
| <b>Ag</b>         | <b>0,9</b>  | -0,04  |
| <b>Al</b>         | -0,03   | <b>0,95</b>  |
| <b>As</b>         | <b>0,93</b>   | 0,08   |
| <b>Au</b>         | <b>0,9</b>  | -0,13  |
| <b>B</b>          | 0,34  | 0,48   |
| <b>Ba</b>         | 0,28  | <b>0,74</b>  |
| <b>Be</b>         | -0,02   | <b>0,91</b>  |
| <b>Bi</b>         | <b>0,95</b>   | 0,06   |
| <b>Ca</b>         | 0,06  | <b>0,6</b>   |
| <b>Cd</b>         | <b>0,89</b>   | 0,04   |
| <b>Co</b>         | 0,59  | <b>0,59</b>  |
| <b>Cr</b>         | 0,19  | <b>0,94</b>  |
| <b>Cu</b>         | <b>0,92</b>   | -0,1   |
| <b>Fe</b>         | <b>0,62</b>   | <b>0,64</b>  |
| <b>Ga</b>         | -0,01   | <b>0,94</b>  |
| <b>Hg</b>         | <b>0,89</b>   | -0,03  |
| <b>K</b>          | 0,01  | <b>0,9</b>   |
| <b>La</b>         | -0,05   | <b>0,84</b>  |
| <b>Mg</b>         | -0,01   | <b>0,87</b>  |
| <b>Mn</b>         | 0,12  | <b>0,74</b>  |
| <b>Mo</b>         | <b>0,8</b>  | -0,07  |
| <b>Na</b>         | 0,54  | 0,33   |
| <b>Ni</b>         | 0,2   | <b>0,94</b>  |
| <b>P</b>          | <b>0,74</b>   | 0,23   |
| <b>Pb</b>         | <b>0,94</b>   | 0,04   |
| <b>Rb</b>         | -0,22   | 0,49   |
| <b>S</b>          | <b>0,86</b>   | -0,01  |
| <b>Sb</b>         | <b>0,96</b>   | -0,123   |
| <b>Sc</b>         | 0,05  | <b>0,95</b>  |
| <b>Se</b>         | <b>0,87</b>   | 0,13   |
| <b>Sn</b>         | <b>0,78</b>   | 0,12   |
| <b>Sr</b>         | 0,34  | <b>0,64</b>  |
| <b>Th</b>         | -0,13   | <b>0,88</b>  |
| <b>Ti</b>         | <b>0,65</b>   | 0,1  |
| <b>Tl</b>         | <b>0,83</b>   | 0,23   |
| <b>U</b>          | <b>0,71</b>   | 0,32   |
| <b>V</b>          | 0,13  | <b>0,93</b>  |
| <b>Zn</b>         | <b>0,93</b>   | 0,1  |
| <b>Zr</b>         | 0,06  | <b>0,87</b>  |
| <b>Variance %</b> | 52,50%  | 47,50%   |
| (Total data)      |   |  |



Los valores de fondo establecidos son similares en comparación con los resultados obtenidos por Galán et al. (2008) de los suelos de Andalucía. Estos valores también son más altos para el Cr y Cu. En el estudio de Fernández-Caliani et al. (2009) los valores son significativamente más altos, porque corresponden a áreas mineras antiguas. Sin embargo, las zonas puntuales en el área de estudio presentan valores que exceden el contenido de metal en los suelos mineros altamente contaminados. Siguiendo el límite inferior de los valores iniciales (Tabla 5), en la mayoría de los casos, estos están por encima de los valores de fondo de los elementos estudiados. Esto sugiere que la actividad antropogénica puede contribuir de manera significativa a la contaminación en algunas áreas específicas cercanas a complejos industriales, así como a la influencia de la carga de metal transportada por los ríos. Nickel, Co, Cr y V son una excepción a esta tendencia, porque estos elementos presentan valores intermedios entre las formaciones de GCF y PQ-Culm (ver tabla 5) y, por lo tanto, los valores parecen ser una mezcla de ambas fuentes. Además, esto explicaría los altos niveles de estos elementos en los perfiles seleccionados para estimar los valores de fondo, debido a la alta concentración de estos elementos descritos en la roca parental (Donaire et al., 1998). De todos modos, estos elementos se consideran conservativos (López-González y otros, 2006) y, por lo tanto, no están influidos por contribuciones antropogénicas.

Para complementar la caracterización geoquímica, se han tenido en cuenta los datos resultantes del análisis estadístico junto con la distribución espacial de los elementos obtenidos mediante la compilación de mapas geoquímicos de referencia.

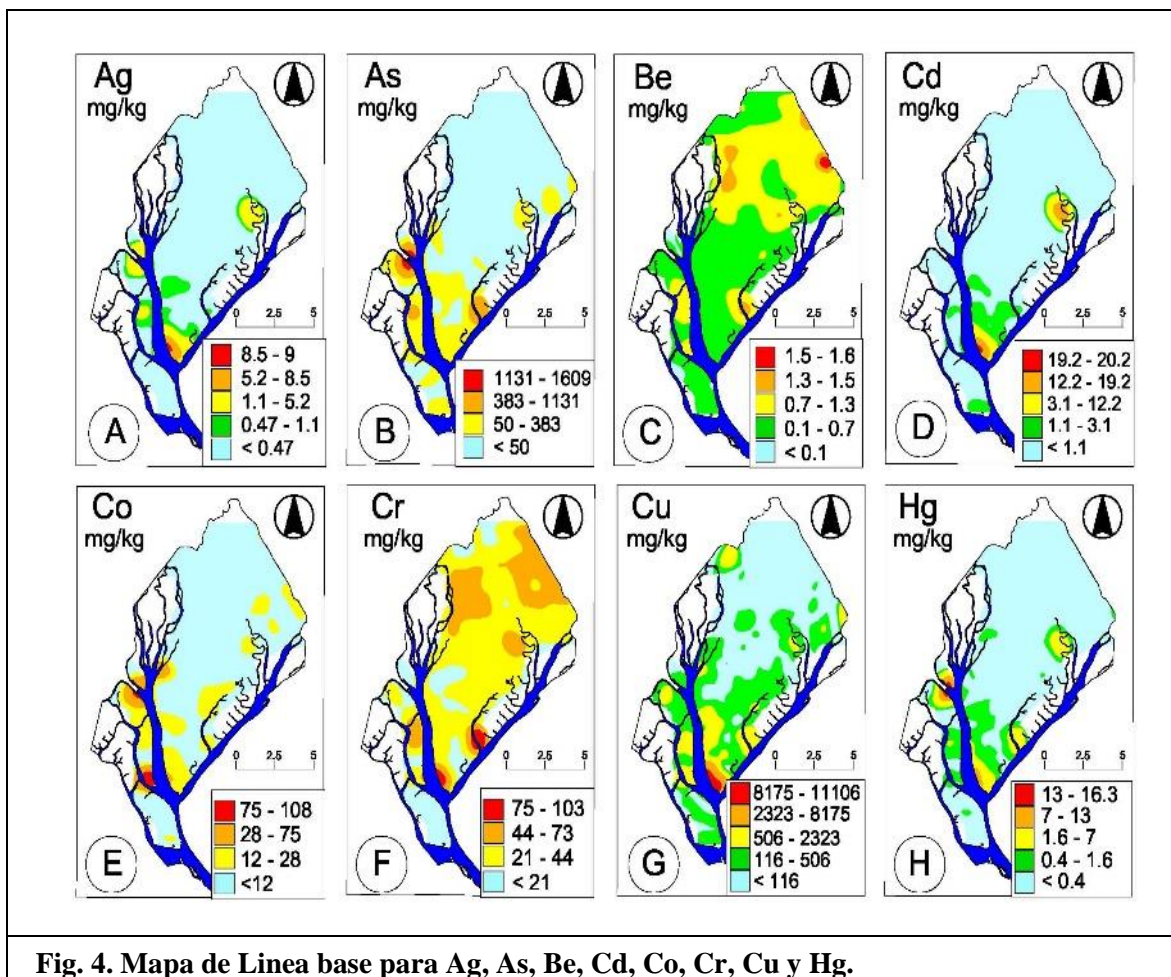
Los resultados estadísticos univariantes de la Tabla 2 muestran una gran variabilidad de valores máximos y mínimos para algunos elementos: As (1.7- 2066), Cu (5.3 > 10000), Pb (7.2- 5469), Zn (13.7- 4707) y Hg (0.009-18.180).

Los valores medios (aritméticos y geométricos) versus los valores de la media son indicativos del comportamiento en la distribución log-normal de la mayoría de los metales como Ag, As, Cu, Hg, Pb y Zn, entre otros.

La asociación de elementos del Factor1 (Sb, Bi, Pb, Zn, As, Cu, Hg, Au, Ag, Cd, Se, S, Tl, Mo, Sn, P, U, Ti, Fe, Co y Na) representa el 38.1% de la variabilidad total de datos (Fig. 3A). Esta asociación parece estar espacialmente controlada por la geología subyacente, ya que los valores con un factor superior a 0.5 se producen principalmente en correspondencia con el lodo y las arenas en el área de la marea (figura 1). Probablemente, los factores más altos en esta área están asociados a elementos tales como As, Cd, Cu, Pb, Zn, Fe y S, principalmente relacionados con la condición ácida de la llanura de inundación de los ríos Tinto-Odiel. La alta concentración de metales en los sedimentos de la marisma del estuario de Huelva, ha sido ampliamente discutido en la literatura (e.g, [Borrego et al., 2002](#)). Además, los factores más altos están relacionados con la caída de las cenizas y humos de los complejos industriales ubicados a lo largo de las orillas de los ríos Odiel y Tinto ([Querol et al., 2002](#)). Los valores extremos altos del factor score (> 1.5) también se producen en correspondencia tanto con el antiguo puerto mineral de Tharsis como con los alrededores del área de relleno de fosfoyesos (Figs. 1 y 3A). Los efluentes de la pila de fosfoyesos podrían incrementar la contribución de metales adicionales relacionados con el DAM ([Pérez-López et al., 2010](#)), así como a la contribución de nuevos contaminantes (Ce, Cr, Sr, Ti, U, V y Y).

La asociación del factor score F2 (Al, Sc, Ga, Cr, Ni, V, Be, K, Th, Zr, Mg, La, Mn, Ba, Fe, Sr, Ca, Co y Rb) que representan el 34,5% de la variabilidad total de los datos, señala claramente una unidad litológica sedimentaria que afloran en el sector norte del municipio de Huelva (Fig. 3B). Específicamente, valores más altos del factor score F2 (que varían de 0.5 a 2.1) muestran una clara correlación espacial con la unidad de margas gris-azulada (Fig.1) y algunos "puntos de acceso" en el área de la marea. Esta asociación agrupa elementos claramente asociados con las contribuciones naturales (Sc, Cr, Ni, V, Be, Ba, Sr, Ca y Rb) y otros elementos que podrían estar relacionados con las fuentes antrópicas (Ga, Th y La).

Las distribuciones espaciales de contaminantes metálicos / metaloides seleccionados (Ag, As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Tl, V y Zn) se muestran en las Figs. 4 y 5, y serán discutidos en los siguientes párrafos debido a su relevancia para la salud y el medio ambiente.



**Fig. 4. Mapa de Línea base para Ag, As, Be, Cd, Co, Cr, Cu y Hg.**

#### 4.1. *Arsénico, cadmio, mercurio*

Los suelos estudiados se caracterizan por valores de referencia muy altos para el As, Cd y Hg (Fig. 4A, D, H) que alcanzan más de 50 mg/kg, 1.1 mg / kg y 0.4 mg/kg, respectivamente. Los valores iniciales más altos de As (más de 1131 mg/kg,) y Hg (más de 13 mg/kg, se encuentran al noroeste, en el antiguo puerto mineral de Tharsis (Fig.1). Este puerto fue utilizado en el pasado para transportar minerales de sulfuro provenientes de la mina de Tharsis al puerto de Huelva. Los valores intermedios para As (50-1131 mg/kg, y Hg (1.6-13 mg/kg,) reflejan la distribución de la llanura de inundación del estuario de Huelva y también se encuentran en el entorno de algunos complejos industriales y en parte de las áreas urbanas. Además, los valores de referencia más altos para Cd (> 19.2 mg/kg,) se encuentran en los alrededores del complejo industrial "Punta del Sebo" y cercano al arroyo Nicoba (Fig. 1). Este hecho explica el origen antrópico sugerido de este elemento, probablemente asociado a varias fuentes, como el proceso de DAM en el estuario y la dispersión atmosférica derivada de la actividad industrial. Además, los depósitos de fosfoyesos, los efluentes de los residuos urbanos y el

vertedero se encuentran en las proximidades de esta área, lo que probablemente contribuyó al alto contenido de Cd.

Las áreas urbanas pueden asociarse con valores iniciales entre 50-383 mg/kg (As), 3.1-12.2 mg/kg (Cd) y 0.4-1.6 mg/kg (Hg), mientras que las áreas periurbanas estarían representadas por los valores siguientes 50 mg/kg (As), 1,1 (Cd) mg/kg y 0,4 mg/kg (Hg) respectivamente.

#### 4.2. Cobalto, cromo, níquel

Basado en los valores de fondo previamente calculados, la distribución de los valores de Co, Cr y Ni por GeoDas se deben analizar cuidadosamente. En este contexto, los valores más bajos (clase azul para Co y clase azul-amarillo para Cr y Ni) no pueden interpretarse como línea base (Figs. 4E, 4F y 5A). Las áreas urbanas y periurbanas muestran valores inferiores a 12 mg/kg (Co), 21 mg/kg (Cr) y 8.8 mg/kg (Ni) respectivamente, y por lo tanto presentan valores inferiores a los valores de fondo. Además, prácticamente los valores de concentración en el área en estudio, están muy próximo a los valores de fondo y solamente algunos sitios puntuales lo superan. Las zonas donde el contenido metálico puede ser considerado como referencia para Co y Ni están ubicadas al suroeste del área de estudio, en planicies de inundación pantanosas muy cerca de la confluencia de los ríos Tinto y Odiel, y también en el puerto mineral de Tharsis (Fig. 4E) Además, la clase naranja para el Ni se encuentra en el sector norte del área de estudio, que puede interpretarse como los valores más altos de la roca madre. Este hecho se puede observar en el caso de Cr, cuyos valores de referencia (clase naranja-rojo) también se presentan en el canal de marea "El Rincón" (Fig. 1) y en los alrededores del complejo industrial "Punta del Sebo", sitios que en el pasado estuvieron expuestos a contaminantes generados por los desechos urbanos, las pilas de fosfoyesos y la actividad industrial.

#### 4.3. Cobre, plomo, zinc

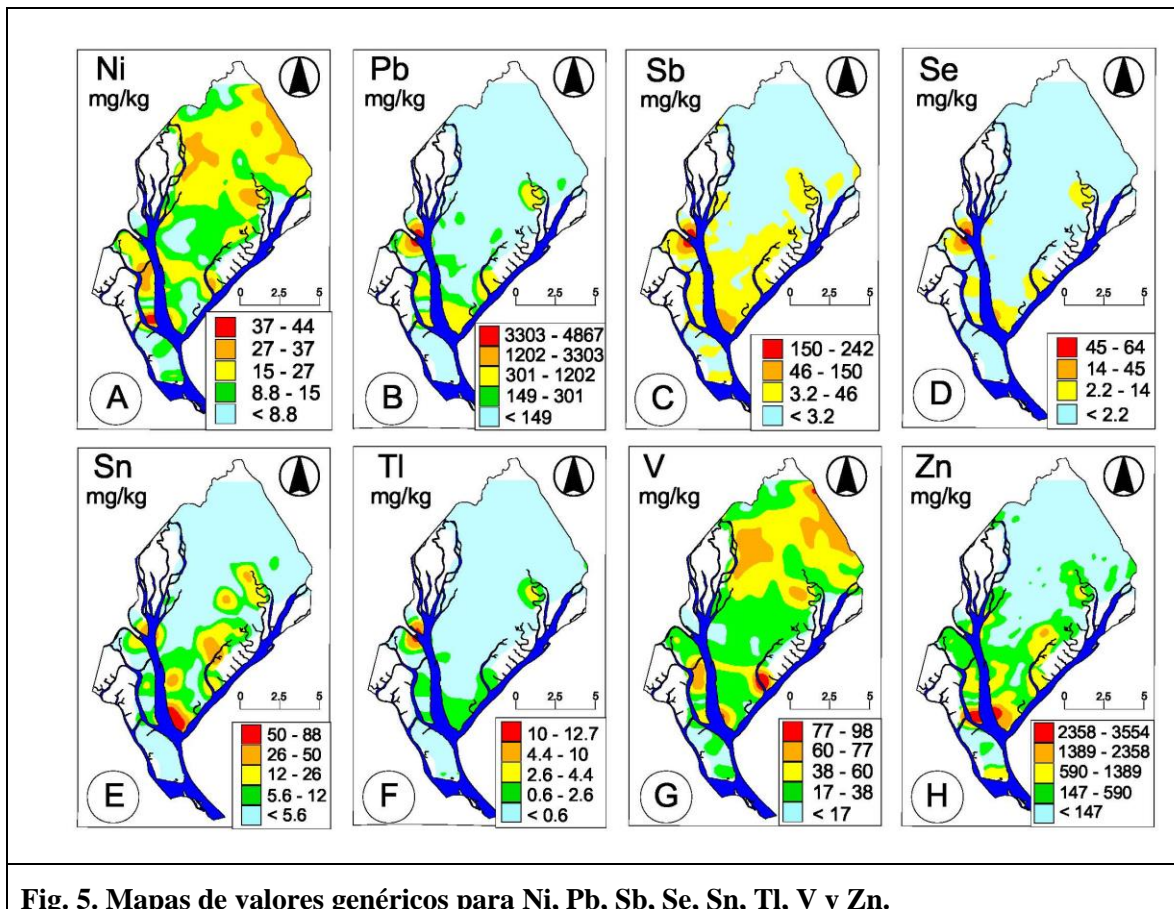
Estos elementos se caracterizan por presentar altos valores de referencia: 116 mg / kg (Cu), 149 mg / kg (Pb) y 147 mg / kg para Zn (Figuras 4G y 5B, H), que exceden ampliamente los valores de fondo establecidos en este estudio. Los valores iniciales intermedios (clase verde-amarillo) están asociados con las llanuras de inundación del estuario de Huelva, probablemente asociadas con el proceso de DAM que ha sido ampliamente documentado (e.g, Nieto et al., 2007). Este hecho se puede explicar al comparar el valor de referencia obtenido con el contenido de metal de los sedimentos estuarinos contaminados (Bacuta-core, ver Tabla 4) propuesto por López-González et al. (2006). También se pueden observar otras fuentes de Cu y Zn que rodean las áreas industriales (complejo industrial "Punta del Sebo"), donde existe una planta de tratamiento metalúrgico. Esta clase de color (naranja-rojo en las Figuras 4G y 5H) sugiere una importante contribución antropogénica para estos elementos con valores superiores a 2323 y 1389 para Cu y Zn, respectivamente. En el caso de Pb, valores de referencia superiores a 1202 mg/kg (clase rojo anaranjado en la Fig. 5B) están claramente relacionados con el antiguo Puerto Mineral, probablemente debido a la existencia de pilas de desechos minerales en las áreas circundantes.

Además, los valores de referencia elevados en toda el área de estudio para Cu, Pb y Zn, podrían estar relacionados con el intenso tráfico vial en las proximidades de la ciudad de Huelva (Pb) y los vertederos atmosféricos derivados de la industria metalúrgica de cobre.

#### 4.4. Berilio, vanadio

Las concentraciones promedio de Be en la corteza terrestre se estiman en 2-5.0 mg/kg (Nordberg et al., 2007) mientras que V (ampliamente distribuidas en la corteza terrestre (Mamane y Pirrone, 1998) varían entre aproximadamente 5 y 140 mg/kg (Bengtsson y Tyler, 1976). En consecuencia, la distribución de Be y V podría reflejar el contenido natural en el área de estudio.

Además, teniendo en cuenta los rangos de concentración que se muestran en las Figs. 4C (Be) y 5G (V), estos valores exceden los valores de fondo propuesto para el área de estudio. Las clases amarillas podrían considerarse de referencia en ambos casos. Estos valores se ubican principalmente en el sector norte definiendo la unidad de margas gris-azulada. En esta área, se puede observar una zona de alta dispersión para Be en áreas dedicadas a actividades agrícolas.



Los valores de referencia puntuales más altos de V (> 77 mg/kg) se encuentran en el complejo industrial "Punta del Sebo" y en el Puerto Mineral de Tharsis, lo que sugiere un origen antropogénico para este elemento. Los niveles de vanadio en los suelos generalmente dependen de los contenidos

en el mineral subyacente, pero también puede haber un transporte desde áreas urbanas e industriales (Steinnes y Rühling, 2002).

Finalmente, otros elementos como Ag, Sb, Se, Sn y Tl (Figs. 4 y 5) que pueden asociarse a minerales sulfurosos y actividades mineras (Nordberg et al., 2007) muestran patrones de distribución claramente asociados con los ciclos de las mareas en el estuario de Huelva, y con dos fuentes puntuales asociadas al puerto mineral de Tharsis y la actividad en las áreas industriales.

#### 4.5. Un acercamiento al riesgo de salud

Los valores de referencia obtenidos en este estudio se comparan con las normas de la Comisión de los valores límite de la Comunidad Europea para suelos y lodos (CE, 1986) y los valores de fondo en suelos europeos y lodos cloacales (Gawlik y Bidoglio, 2006). La Tabla 6 presenta los valores de umbral propuestos (mg/kg) para la protección del medio ambiente en función del pH del suelo. De acuerdo con los valores establecidos en ambos casos, todos los elementos en estudio están por encima del umbral propuesto a cualquier rango de pH, excepto para el Cr y Ni. Este hecho, confirma el origen natural de estos elementos como se discutió previamente. Otros contaminantes como As, Cd, Cu, Hg, Pb y Zn implicaron el mayor riesgo ambiental y las áreas que presentan valores más altos de contenido metálico representan un riesgo para la salud humana y, por lo tanto, deben ser remediadas.

**Tabla 5. Valores de fondo y límites inferiores de valores de referencia determinados en este estudio en comparación con la distribución de elementos seleccionados en diferentes medios (concentraciones en mg/Kg).**

| Elements | A     | B  | C     | D    | E           | F             | G    |
|----------|-------|----|-------|------|-------------|---------------|------|
| Ag       | 0,053 |    |       |      |             | 0.040 ± 0.015 | 0,47 |
| As       | 4,8   | 10 | 36,4  | 307  |             | 8.45 ± 1.03   | 50   |
| Be       | 2,1   |    |       |      |             | 0.98 ± 0.15   | 0 .1 |
| Cd       | 0,09  |    | 0,2   | 1,2  |             | 0.13 ± 0.02   | 1 .1 |
| Co       | 17,3  | 12 | 8,8   | 24   | 8/ - / 6    | 9.72 ± 0.73   | 12   |
| Cr       | 92    | 70 | 202   | 106  | 20/ 72/ 23  | 45.2 ± 6.8    | 44   |
| Cu       | 28    | 24 | 44,6  | 502  | 102/ 17/ 10 | 17.6 ± 2.7    | 116  |
| Hg       | 0,05  |    | 1,1   | 39   |             | 0.05 ± 0.02   | 0 .4 |
| Ni       | 47    | 29 | 25,5  | 1319 |             | 24.2 ± 2.3    | 27   |
| Pb       | 17    | 24 | 34,3  | 426  | 37/ 3/ 7    | 26.8 ± 8.8    | 149  |
| Sb       | 0,4   |    |       |      |             | 0.33 ± 0.07   | 3 .2 |
| Se       | 0,09  |    |       |      |             | 0.16 ± 0.06   | 2 .2 |
| Sn       | 2,1   |    | 0,7   |      |             | 1.52 ± 0.62   | 5,6  |
| Tl       | 0,9   |    | 0,3   |      |             | 0.13 ± 0.02   | 0,6  |
| V        | 97    |    | 110,7 |      | 27/ 54/ 22  | 49.7 ± 5.8    | 60   |
| Zn       | 67    | 56 | 70,5  | 307  | 152/ 72/ 39 | 47.2 ± 2.4    | 147  |

A) Rudnick & Gao (2003); B) Galán et al. (2008); C) Iriarte et al. (2007); D) Fernández-Calinani et al. (2009);

E) Bacuta/PQ-Culm/CGF; F-G) Background and down baseline limits determined (This study)

Los valores de referencia también se comparan con el rango de concentraciones determinado por Long et al. (1995) y Morillo et al. (2008), que establecen límites superiores e inferiores de concentraciones en mg / kg, lo que sugiere la posibilidad de efectos adversos a la salud presentes o negativos (Tabla 6). Según la guía valores AHE-B mostrados en la Tabla 6, se podrían esperar efectos adversos frecuentes en la salud en el caso de As (por encima de la clase amarilla, 50-383 mg / kg), Cr

(solo por encima de la clase roja, 75-103 mg / kg), Cu (por encima de la clase amarilla, 116-516 mg / kg), Pb (por encima de la clase verde, 301-1202 mg / kg), Ag (por encima de la clase amarilla, 1.1-5.2 mg / kg) y Zn (por encima del verde clase, 147-590 mg / kg). Estos valores coinciden con tres sitios puntuales; uno en el antiguo puerto mineral de Tharsis, otro en los alrededores del complejo industrial "Punta del Sebo", y en menor medida en las cercanías de las pilas de fosfoyesos.

## 5. Conclusiones

Los valores de fondo establecidos en el área de estudio son similares a otras estimaciones de valores de fondo en el área de estudio. La principal diferencia se ha encontrado en la concentración de los valores de Co, Cr y Ni.

El análisis estadístico realizado mediante análisis factorial ha facilitado la interpretación espacial de los datos, por medio de dos componentes principales: El Factor 1 (Sb, Bi, Pb, Zn, As, Cu, Hg, Au, Ag, Cd, Se, S, Tl, Mo, Sn, P, U, Ti, Fe, Co, Na) representan la asociación de elementos que refleja la influencia antropogénica, mientras que el Factor 2 (Al, Sc, Ga, Cr, Ni, V, Be, K, Th, Zr, Mg, La, Mn, Ba, Fe, Sr, Ca, Co, Rb) representan los elementos que indican la influencia geogénica.

**Tab. 6 valores umbral de metales en suelos (CE, 1986) y referencias de suelos europeos (2006). También se muestran los valores guía indicativos de efectos adversos para la salud (Long et al., 1995) para algunos elementos. (Concentraciones en mg/kg).**

| Element | Directive European Commission |                                      |            |        | Guide Values AHE |      |
|---------|-------------------------------|--------------------------------------|------------|--------|------------------|------|
|         | EC, (1986)                    | Background of European soils, (2006) |            |        | A                | B    |
|         | 6 < pH < 7                    | 5 ≤ pH < 6                           | 6 ≤ pH < 7 | pH ≥ 7 |                  |      |
| Ag      | -                             | -                                    | -          | -      | 1,0              | 3,7  |
| As      | -                             | -                                    | -          | -      | 8,2              | 70   |
| Cd      | 1 - 3                         | 0,5                                  | 1          | 1,5    | 1,2              | 9,6  |
| Cr      | -                             | 50                                   | 75         | 100    | 81               | 370  |
| Cu      | 50 - 140                      | 40                                   | 50         | 100    | 34               | 270  |
| Hg      | 1 - 1,5                       | 0,2                                  | 0,5        | 1      | -                | -    |
| Ni      | 30 - 75                       | 30                                   | 50         | 70     | 20,9             | 51,6 |
| Pb      | 50 - 300                      | 50                                   | 70         | 100    | 46,7             | 218  |
| Zn      | 150 - 300                     | 100                                  | 150        | 200    | 150              | 410  |

**AHE (Adverse health effect)**

**A)** Elements with lower concentration not usually present adverse health effects.

**B)** Elements with higher concentration frequently present adverse effects.

La interpolación multifractal, IDW y el análisis espectral (SA) utilizando software GIS-GeoDAS también ha permitido discriminar entre el origen natural de algunos elementos (Co, Cr y Ni) asociados con rocas parentales en la cuenca de drenaje de los ríos Tinto y Odiel y la fuente antropogénica de otros elementos peligrosos para la salud (As, Cu, Pb, Zn y otros) asociados al drenaje ácido de mina y actividades industriales. Esto, por lo tanto, ha permitido definir los valores de fondo y de referencia en el área investigada. Los suelos asociados a zonas donde las actividades antropogénicas son distintivas presentan valores de referencia con altos contenidos de elementos

traza. Este mismo patrón se observa en los suelos cercanos a las llanuras de inundación y los lodos debido a las contribuciones de los ríos Tinto y Odiel. El uso combinado del software GIS-GeoDAS ha demostrado ser una poderosa herramienta para determinar el contenido natural y / o antropogénico de los suelos de los elementos contaminantes en áreas afectadas por varias fuentes antrópicas.

Los niveles de concentración de As, Cd, Cu, Hg, Pb y Zn presentes en el área estudiada superan con creces los límites establecidos en la legislación europea (EC, 1986 y valores de referencia en suelos europeos y lodos cloacales, 2006), y se espera que sean frecuentes efectos adversos para la salud. Por lo tanto, se deben realizar estudios complementarios en el futuro para identificar la especiación y la biodisponibilidad de estos metales y determinar su toxicidad para la salud humana.

**Reconocimiento:** Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia español a través de los proyectos HI2006-0119 y CGL2010-21956-C02-02.

## **CAPITULO 3**

**APLICACIÓN DE TÉCNICAS ESTADÍSTICAS MULTIVARIANTE EN EL  
FRACCIONAMIENTO DE METALES PESADOS PARA EVALUAR EL RIESGO  
AMBIENTAL EN EL TÉRMINO MUNICIPAL DE HUELVA (SO PENÍNSULA IBÉRICA).**

---

**HEAVY METALS FRACTIONATION AND MULTIVARIATE STATISTICAL  
TECHNIQUES TO EVALUATE THE ENVIRONMENTAL RISK IN SOILS OF HUELVA  
TOWNSHIP (SW IBERIAN PENINSULA)**

**Basado en:**

Based on:

**Marco Tulio Guillén**, Joaquín Delgado, Stefano Albanese, José Miguel Nieto, Annamaria Lima Benedetto De Vivo. Heavy metals fractionation and multivariate statistical techniques to evaluate the environmental risk in soils of Huelva Township (SW Iberian Peninsula).

## **CAPITULO 3**

## APLICACIÓN DE TÉCNICAS ESTADÍSTICAS MULTIVARIANTE EN EL FRACCIONAMIENTO DE METALES PESADOS PARA EVALUAR EL RIESGO AMBIENTAL EN EL TÉRMINO MUNICIPAL DE HUELVA (SO PENÍNSULA IBÉRICA).

---

### Resumen

La ciudad de Huelva y alrededores está afectada por varias fuentes de contaminación tales como drenaje ácido de mina, complejos industriales, residuos urbanos además de las actividades agrícolas que podrían suponer un importante riesgo ambiental. Por esta razón, se aplicó el método de extracción secuencial de BCR modificado (tres pasos) para evaluar la movilidad y biodisponibilidad de los elementos traza en 25 muestras representativas de la zona de estudio. El esquema operacional del BCR fue clasificado en tres pasos: fracción soluble de agua/ácido, fracción oxidable y fracción reducible. La secuencia de movilidad basada en la suma de las tres primeras fases era: Cu (82.01%)>Zn (71.14%)>Cd (68.35%)>Ni (50.44%)>Pb (36.39%)>Cr (29.22%)>As (18.82%). Entre los metales, el Cd plantea una grave amenaza para la salud humana y el medio ambiente debido al alto porcentaje calculado de movilidad. Además, se aplicaron técnicas estadísticas multivariantes (*Análisis de componentes principales y Clúster*) los resultados químicos fueron utilizados para evaluar el grado de contaminación metálica y el nivel de asociación entre las variables (metal-metaloides) en las diferentes etapas de la extracción secuencial y reconocer posibles fuentes de contaminación potencial. El ACP sugiere que el área de estudio está influenciada por cuatro fuentes de las contribuciones antropogénicas: drenaje ácido de mina, tráfico, actividades industriales y la agricultura, aparte de las fuentes naturales características de la zona. El Índice de riesgo ambiental calculado revelan un riesgo ecológico considerable en las marismas de la ría de Huelva probablemente relacionado con el drenaje ácido de mina y los complejos industriales ubicados en estas zonas, mientras que en el sector norte de Huelva los contenidos metálicos están más cercanos de los valores de las fuentes naturales. Los resultados obtenidos sugieren la necesidad de aplicar medidas correctivas de remediación debido a la mayor acumulación de metales potencialmente peligrosos, que en la mayoría de los casos exceden los límites establecidos por determinada legislación.

**Palabras clave:** análisis estadísticos multivariantes, extracción secuencial BCR, Índice de riesgo ecológico Faja Pirítica Ibérica, Ciudad de Huelva

## HEAVY METALS FRACTIONATION AND MULTIVARIATE STATISTICAL TECHNIQUES TO EVALUATE THE ENVIRONMENTAL RISK IN SOILS OF HUELVA TOWNSHIP (SW IBERIAN PENINSULA).

---

### Abstract

*The city of Huelva and surrounding areas are affected by several sources of pollution such as acid mine drainage, industrial complexes, urban wastes and agriculture activities that could pose an important environmental risk. For this reason, the modified BCR (three steps) sequential extraction method was applied to evaluate the mobility and bioavailability of the trace elements in 25 representative samples of the study area. The operational scheme of the BCR was classified into three steps: water/acid soluble fraction, reducible and*

*oxidisable fraction. The mobility sequence based on the sum of three first phases was: Cu (82.01%)>Zn (71.14%)>Cd (68.35%)>Ni (50.44%)>Pb (36.39%)>Cr (29.22%)>As (18.82%). Among metals, Cd poses a serious threat to human health and the environment due to the calculated high percentage of mobility. Additionally, multivariate statistical techniques (principal components and cluster analyses) were applied to the chemical results to evaluate the degree of metallic pollution and the levels of association between the variables (metal-metalloids) at the different steps of sequential extraction and to recognize possible sources of potential contamination. The ACP suggests that the study area is influenced by four sources of anthropogenic contributions: acid mine drainage, industrial activities, traffic, and agriculture, aside from the natural source's characteristic of the zone. Calculated environmental risk index reveal a considerable-high ecological risk in the saltmarshes of the Huelva estuary probably related to acid mine drainage and the industrial complexes located in these areas, while in the north sector of Huelva the metallic content is closer to the natural sources values. The results obtained suggest the need for corrective remediation measures due to the higher accumulation of potentially dangerous metals, which in most cases exceed the limits established by certain legislation.*

**Keywords:** *Multivariate statistical analysis, BCR-sequential extraction, Ecological risk indexes, Iberian Pyrite Belt, Huelva City.*

## 1. Introducción

En las últimas décadas, los problemas de contaminación ambiental han sido objeto de un interés creciente en la comunidad científica debido a los efectos potenciales dañinos de sustancias químicas producidas por la actividad antropogénica, que podrían representar un grave riesgo para el medio ambiente y la salud humana. Entre las matrices ambientales, los suelos se afectan más fácilmente por el efecto negativo de las actividades antropogénicas debido a su estrecha relación con la atmósfera y las aguas meteóricas.

La toxicidad y la movilidad de los metales pesados en los suelos dependen no solo de sus concentraciones, sino también de sus asociaciones y propiedades químicas, y de algunas condiciones ambientales circundantes como el pH, el potencial redox y la acción biológica de las raíces y la formación de quelatos (Thomson y Frederick, 2002). También ha demostrado que los contenidos de arcillas y de materia orgánica juegan un papel importante en comportamiento de los metales (Otero et al., 1998). Por estas razones, es importante reconocer la especiación de metales en diferentes fracciones de suelo para determinar su grado de movilidad, disponibilidad y persistencia en el medio ambiente. Como cuestión de hecho, la contaminación del suelo debido a metales pesados y metaloides como As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn, representa la fuente de un grave peligro potencial para el equilibrio del ecosistema y la salud de los seres vivos (Nagajyoti et al., 2010).

Uno de los complejos industriales más grandes de España (complejo industrial Punta del Sebo), que data de la década de 1960, se construyó alrededor de la ciudad de Huelva (suroeste de la Península Ibérica). En esta área se puede encontrar una amplia gama de productos industriales relacionados con la fertilización y la fundición de cobre que afectan la calidad de los suelos, lo que podría representar un grave riesgo para la salud de la población residente y el medio ambiente. Un estudio previo detectó altas cantidades de elementos traza en los suelos de esta área y relacionó su origen con la actividad industrial (Guillén et al., 2011). Además de las actividades industriales, se observan otras fuentes potenciales antropogénicas de elementos tóxicos (drenaje ácido de mina - DAM, desechos urbanos y actividades agrícolas) en el área de estudio (Barba-Brioso et al., 2010). Sin embargo, para evaluar eficientemente el impacto ambiental de metales pesados acumulados en estos suelos es necesario estudiar el estado químico en el que se encuentran los elementos (iones fácilmente intercambiables, carbonatos metálicos, óxidos, sulfuros, compuestos organometálicos, iones en redes cristalinas de minerales, etc.) (Pérez et al., 2008; Yu et al., 2010).

Existen varias técnicas analíticas para evaluar el contenido y el comportamiento de algunos metales en suelos / sedimentos (Rauret et al., 2000; Sahuquillo, et al., 1999, 2003). El método de extracción secuencial debe proporcionar información cuantitativa sobre la distribución de los diversos elementos en los suelos / sedimentos, y las implicaciones para la movilidad de los metales y el potencial de biodisponibilidad (Sundaray et al., 2011). La determinación de la biodisponibilidad se ha basado principalmente en la concentración de metales en la fracción de suelo intercambiable / carbonatada (Karbassi y Shankar, 2005; Vanek et al., 2005).

En los últimos años, los métodos de extracción secuencial se han convertido en las herramientas más efectivas para evaluar los riesgos generados por la contaminación de metales en suelos y

sedimentos. Estas técnicas se han aplicado ampliamente en estudios geoquímicos ambientales con el objetivo de caracterizar sedimentos superficiales (ríos, lagos y estuarios) y suelos (Janoš et al., 2010; Madrid et al., 2007). Además, los estudios sobre fraccionamiento de metales tóxicos (Cu, Pb, Fe, Mn y Sn) en suelos urbanos (Hursthouse et al., 2004; Madrid et al., 2002, 2004) han discriminado las fuentes naturales y antropogénicas. Por estas razones, los objetivos de este estudio fueron de investigar la movilidad de los elementos más nocivos (As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb y Zn) en los suelos del municipio de Huelva, aplicando un método europeo modificado. El esquema de extracción secuencial de la Oficina Comunitaria de Referencia (BCR) y para determinar la reactividad mineral que ocurre en las diferentes fracciones de los suelos. Adicionalmente, la aplicación de técnicas estadísticas además de índices ecológicos, nos ha permitido establecer estrategias de monitoreo para apoyar planes de acción / remediación futuros en el área de estudio.

## **2. Materiales y métodos**

### *2.1. Área de estudio*

El municipio de Huelva está situado en el suroeste de la Península Ibérica (Fig. 1). Los suelos en el área de estudio se ven afectados principalmente por la actividad de producción en dos complejos industriales importantes que podrían liberar una serie de contaminantes en el ambiente circundante (por ejemplo, ácidos inorgánicos, residuos de combustión de combustibles fósiles, detergentes, residuos de productos metalúrgicos, alimentos de origen animal y fertilizantes entre otros). Además, los contaminantes liberados al medio ambiente como emisiones atmosféricas pueden afectar los suelos superficiales como resultado de su deposición. Además de las industrias, la intensa actividad agrícola y el manejo de los desechos urbanos son otras posibles fuentes de contaminantes. Por otro lado, el estuario de Huelva, donde se encuentra la ciudad de Huelva, se ha visto históricamente afectado por el drenaje ácido de la mina (DAM) generado en las zonas interiores de la cuenca, por lo que es considerado uno de los estuarios más contaminados del mundo (Nieto et al., 2007; Sarmiento et al., 2009).

Geológicamente, el área de estudio se caracteriza por la presencia de sedimentos del Holoceno recientes que se superponen a una sucesión terciaria siliciclástica cuyas edades oscilan entre el Mioceno y el Plioceno (Figura 1). Los sedimentos más recientes del Holoceno están constituidos principalmente por arcilla y arena, como es típico de los sedimentos en sistemas estuarinos; la sucesión Terciaria, depositada en ambientes marinos y continentales (Civis et al., 1987) consiste en una marga basal azul grisácea correspondiente a la Formación Gibrleón Clay (GCF) y de una arena fina superior y un limo gris-amarillo correspondiente a Huelva Formación (López-González et al., 2006).

### *2.2. Recogida de muestra y pretratamiento*

Durante el otoño de 2007, se determinaron 25 de un total de 150 muestras de suelo utilizando un procedimiento de extracción secuencial de BCR modificado. Las muestras de suelo se obtuvieron de sitios industriales, áreas urbanas y periurbanas de acuerdo con Guillén et al. (2011). La operación incluyó parques, espacios abiertos, terrenos fangosos, tierras de cultivo y áreas industriales. De las 25

muestras de suelo estudiadas en este trabajo, 2 se recolectaron en zonas agrícolas, 6 en áreas de marismas, 8 en sitios cercanos a actividades industriales y el resto en áreas urbanas. Debido a la naturaleza heterogénea de las muestras en este trabajo, no discriminamos si son o no sedimentos o suelos (Fernández-Caliani, 2012). La ubicación de cada punto de muestreo (Fig. 1) fue elegida por ser representativa de las áreas afectadas por la actividad industrial y/o influenciada por la composición química de algunos efluentes de los ríos Odiel y Tinto, que llevan una importante carga de metales pesados (Sarmiento et al., 2009). Aproximadamente 3 kg de suelo se recolectaron entre 0 y 15 cm de profundidad, combinando cinco especímenes individuales recolectados en el centro y vértices de una cruz de 2 m de ancho. Las muestras se almacenaron en bolsas de polietileno siguiendo métodos adoptados internacionalmente (Salminen et al., 1998). En el laboratorio, las muestras fueron molidas, secadas al horno (40 °C) hasta llevarlas completamente a sequedad, homogenizadas, tamizadas (2 mm) y almacenadas en bolsas de polietileno. Debido a la fuerte asociación de oligoelementos con componentes del suelo de grano fino, utilizamos la fracción de suelo de 63 µm para la extracción secuencial y los métodos de digestión ácida total (Cuong y Obbard, 2006). Con base en los resultados anteriores (Guillén et al., 2011), se seleccionaron 25 muestras de este estudio para evaluar la movilidad y la disponibilidad de oligoelementos en el suelo mediante una extracción secuencial de BCR que se combinó con un análisis estadístico. Además, las concentraciones de metales obtenidas por Guillén et al. (2011) fueron utilizadas para cartografiar la distribución del riesgo ecológico potencial en el área de estudio.

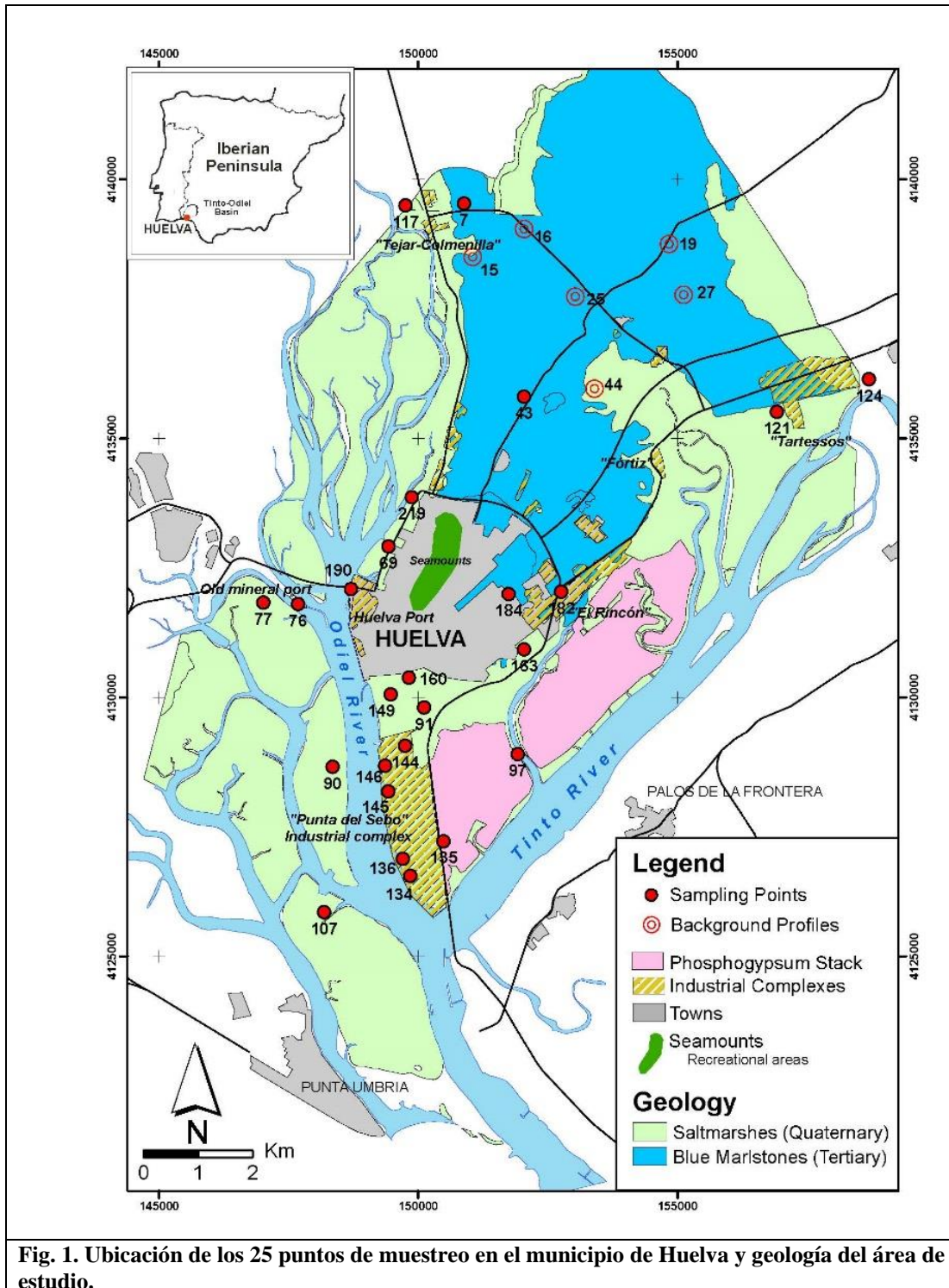
### 2.3. Reactivos

Se utilizó agua doblemente desionizada (18,2 µΩ) para preparar las soluciones y limpiar el instrumental. Se usaron ácido acético de calidad analítica (Qemical ©), hidrocloreuro de hidroxilamina (Merck ©), peróxido de hidrógeno (Panreac ©) y acetato de amonio (Panreac ©) en el procedimiento de extracción secuencial. Ácido clorhídrico y ácido nítrico Suprapur (Merck ©) se utilizaron para el procedimiento de extracción secuencial y para extraer los elementos químicos para determinar el contenido pseudototal. Todo el material de vidrio y plástico utilizado se trató primero con una solución de ácido nítrico Suprapur al 10% (v/v) durante 24 h y posteriormente se enjuagó con agua destilada antes de su uso.

### 2.4. Procedimientos

#### 2.4.1. Análisis químico y control de calidad

Se llevaron a cabo análisis químicos de muestras de suelo (Tabla 1), en Acme Analytical Laboratories Ltd. (Vancouver, Canadá) acreditado bajo la norma ISO 9002, por ICP-MS e ICP-AES. Usando el paquete del Grupo 1F-MS de Acme (digestión con agua regia para ultra trazos), un total de siete elementos (As, Cd, Cr, Co, Ni, Pb y Zn) fueron reportados para 15 g de muestra y analizada mediante espectrometría de emisión de ICP seguida de una digestión con agua regia. Para asegurar la reproducibilidad de los resultados, la secuencia de análisis consistió en la calibración de estándares, y el análisis de soluciones estándar ciegas como un desconocido (soluciones de control de calidad), los métodos en blanco y una referencia certificada (STD-SD7). Además, se usaron un total de 13 réplicas. La precisión se calculó utilizando el material de referencia interno de Acme (STD-SD7).



**Fig. 1. Ubicación de los 25 puntos de muestreo en el municipio de Huelva y geología del área de estudio.**

Los resultados obtenidos para las concentraciones extraíbles en el procedimiento de extracción secuencial (SEP) se compararon con valores indicativos o certificados, siguiendo los procedimientos para el material de referencia estándar (BCR-701). Los valores certificados (o indicativos) y obtenidos

mostraron que no eran significativamente diferentes. Las tasas de recuperación (ecuación (1)) para los metales pesados en el material de referencia estándar estaban entre 70 y 104% (Tabla 2).

$$\% \text{ de recuperación} = (F1 + F2 + F3 + R) / (\text{concentración Pseudototal}) \times 100 \text{ Ec. 1}$$

Dónde: concentración pseudototal se refiere a los valores obtenidos por Acme Laboratories y F1, F2, F3 y R (fracción residual) corresponden a las concentraciones obtenidas en cada uno de las etapas del procedimiento de extracción secuencial.

#### 2.4.2. Procedimiento de extracción secuencial (SEP)

El SEP, es un procedimiento basado en una versión mejorada del método BCR inicial de tres pasos (Quevauviller et al., 1989), y fue aplicado en esta investigación para evaluar el fraccionamiento de metal en los suelos del municipio de Huelva. El procedimiento se resume a continuación y los detalles completos se pueden ver en: (Rauret et al., 1999; Sahuquillo et al., 1999).

Los extractos obtenidos de cada fase se analizaron por espectroscopia de emisión óptica (modelo IVON Jovin ULTIMA II) en el Servicio Central de I + D de la Universidad de Huelva.

El resumen de las etapas del método es:

Paso 1. (Agua / fracción soluble en ácido e intercambiable / carbonato incluido, F1): se añadieron 20 ml de solución de  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  0,11 M a 0,5 g de muestra pesada con precisión en un tubo de centrífuga de 50 ml y agitado durante 16 h a temperatura ambiente. Los extractos se separaron a continuación del residuo mediante centrifugación durante 20 min a 3000 rpm, se decantaron en recipientes de polietileno y se almacenaron a 4 °C para su análisis. Los residuos se lavaron con 10 ml de agua desionizada y luego se agitaron durante 15 minutos y después se centrifugaron. Paso 2. (Fracción reducible, F2): se añadieron 20 ml de  $\text{NH}_2\text{OHHCl}$  0,1 M (ajustado a pH alrededor de 2 mediante la adición de  $\text{HNO}_3$ ) a los residuos del Paso 1. La extracción se realizó como se describe en el Paso 1.

Paso 3. (Fracción oxidable, F3): se añadieron gota a gota 10 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  8.8 M (pH 2-3) a los residuos del Paso 2. Los tubos se cubrieron y los contenidos fueron digeridos durante 1 hora a temperatura ambiente y 1 hora a 85 °C en un baño de agua. El volumen se redujo a alrededor de 2-3 ml por evaporación. El paso 3 se realizó dos veces. Después de la repetición, se añadieron 25 ml de  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  1 M (ajustado a pH alrededor de 2 mediante la adición de  $\text{HNO}_3$ ) a los residuos fríos, que se separaron y se enjuagaron como se describe en la Etapa 1.

Paso 4. (Fracción residual, R): el residuo de la Etapa 3 fue tratado usando el procedimiento para determinar contenido pseudototal de los elementos traza por digestión con agua regia (10 ml de una mezcla de 12 M HCl y 15,8 M de  $\text{HNO}_3$  en una proporción de 3: 1) en reactores de teflón. Los reactores se mantuvieron durante 20 h en una campana extractora de humos y luego se mantuvieron a fuego lento en una placa caliente durante 1 hora a 100 °C.

| Sample     | As               | Cd               | Co               | Cr               | Cu               | Ni               | Pb               | Zn               |
|------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 7          | 8.90             | 0.42             | 5.40             | 24.2             | 1945             | 11.3             | 88.4             | 216              |
| 43         | 10.6             | 0.27             | 8.60             | 40.0             | 386              | 20.1             | 68.6             | 74.6             |
| 69         | 211              | 0.74             | 94.5             | 19.8             | 1284             | 29.6             | 168              | 1553             |
| 76         | 2066             | 1.07             | 110              | 6.5              | 269              | 8.50             | 5469             | 414              |
| 77         | 212              | 0.28             | 18.6             | 33.1             | 734              | 26.4             | 306              | 522              |
| 90         | 504              | 0.97             | 14.9             | 51.1             | 996              | 26.8             | 490              | 735              |
| 91         | 151              | 1.96             | 39.3             | 42.7             | 1180             | 40.7             | 190              | 1101             |
| 97         | 701              | 1.07             | 13.2             | 86.9             | 1011             | 25.6             | 651              | 983              |
| 107        | 417              | 1.18             | 124              | 51.0             | 1807             | 48.7             | 594              | 3513             |
| 117        | 242              | 3.46             | 22.6             | 32.7             | 628              | 23.7             | 176              | 1857             |
| 121        | 276              | 0.16             | 8.00             | 43.4             | 764              | 18.1             | 297              | 321              |
| 124        | 218              | 1.21             | 19.1             | 25.5             | 4225             | 17.7             | 229              | 708              |
| 134        | 200              | 15.9             | 18.0             | 61.4             | 10000            | 12.5             | 611              | 1528             |
| 135        | 294              | 3.60             | 18.1             | 14.5             | 710              | 6.00             | 684              | 1346             |
| 136        | 370              | 18.4             | 38.7             | 112              | 10000            | 37.7             | 1225             | 4011             |
| 144        | 17               | 0.52             | 5.40             | 31.8             | 2003             | 22.4             | 83.6             | 1049             |
| 145        | 126              | 2.37             | 8.60             | 16.3             | 1053             | 7.50             | 403              | 583              |
| 146        | 109              | 4.74             | 17.4             | 49.0             | 1890             | 19.9             | 282              | 1306             |
| 149        | 201              | 1.26             | 17.2             | 37.8             | 748              | 24.0             | 188              | 545              |
| 160        | 162              | 1.67             | 12.8             | 22.7             | 967              | 10.6             | 261              | 605              |
| 163        | 69.2             | 1.18             | 37.7             | 49.4             | 980              | 12.7             | 254              | 2242             |
| 182        | 67.6             | 2.32             | 45.1             | 55.2             | 1288             | 18.1             | 487              | 4707             |
| 184        | 22.6             | 0.30             | 13.1             | 40.3             | 623              | 16.9             | 97.0             | 497              |
| 190        | 64.8             | 0.85             | 15.8             | 35.6             | 601              | 16.8             | 295              | 828              |
| 219        | 74.2             | 0.20             | 5.40             | 18.2             | 599              | 10.9             | 144              | 246              |
| Min        | 8.90             | 0.16             | 5.40             | 6.50             | 269              | 6.00             | 68.6             | 74.6             |
| Max        | 2066             | 18.4             | 124              | 112              | 10000            | 48.7             | 5469             | 4707             |
| Mean       | 272              | 2.64             | 29.3             | 40.0             | 1868             | 20.5             | 550              | 1259             |
| Median     | 200              | 1.18             | 17.4             | 37.8             | 996              | 18.1             | 282              | 828              |
| Sta Dev    | 401              | 4.44             | 32.4             | 22.5             | 2521             | 10.3             | 1036             | 1176             |
| kurtosis   | 0.41             | 8.91             | 2.16             | 7.87             | 23.2             | 6.41             | 5.98             | 11.1             |
| Skewness   | 1.09             | 3.14             | 1.83             | 2.49             | 4.76             | 1.79             | 2.10             | 3.23             |
| <i>Bkg</i> | <i>8.45±1.15</i> | <i>0.13±0.02</i> | <i>9.72±1.39</i> | <i>45.2±10.2</i> | <i>17.6±2.76</i> | <i>24.2±3.69</i> | <i>26.8±10.6</i> | <i>47.2±3.25</i> |

Bkg: Background values established by Guillén et al. (2011)

**Tabla 1. Concentraciones pseudototales de los principales metales y metaloides (presentados en mg·kg<sup>-1</sup>) en suelos del municipio de Huelva, así como los valores de fondo y estadísticos parámetros obtenidos por Guillén et al. (2011) del término municipal de Huelva.**

La suma de los primeros tres pasos de la extracción secuencial corresponde al contenido total relacionado con la fracción potencialmente móvil, considerado que es el factor más importante para la evaluación de la biodisponibilidad y del riesgo ecológico potencial (Pérez et al., 2008). La primera fracción contiene aquellos metales débilmente unidos que son fácilmente soluble en agua o en un medio ligeramente ácido. La facilidad con que los metales están libres en esta fracción, nos da una idea del alto riesgo potencial que está asociado a él. La segunda y tercera fracción, asociados con óxidos e hidróxidos de Fe y Mn, y sulfuros y materia orgánica, respectivamente, son susceptibles de liberar esos metales presentes en su estructura cristalina dependiendo de las variaciones que ocurran con los cambios de potencial o pH.

| Steps                     | As         | Cd        | Co            | Cr        | Cu          | Ni          | Pb         | Zn          |             |
|---------------------------|------------|-----------|---------------|-----------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|
| F1                        | Determined | -         | 7.05 ± 0.09*  | -         | 2.10 ± 0.15 | 48.0 ± 1.5  | 14.1 ± 0.1 | 2.55 ± 0.01 | 184 ± 7     |
|                           | Certified  | -         | 7.34 ± 0.35   | -         | 2.26 ± 0.16 | 49.3 ± 1.7  | 15.4 ± 0.9 | 3.18 ± 0.21 | 205 ± 6     |
| F2                        | Determined | -         | 3.21 ± 0.02   | -         | 47.0 ± 0.9  | 138 ± 3     | 27.5 ± 1.1 | 121 ± 3     | 98 ± 6      |
|                           | Certified  | -         | 3.77 ± 0.28   | -         | 45.7 ± 2.0  | 124 ± 3     | 26.6 ± 1.3 | 126 ± 3     | 114 ± 5     |
| F3                        | Determined | -         | 0.09 ± 0.07   | -         | 129 ± 13    | 46.9 ± 4.9  | 13.8 ± 3.7 | 9.5 ± 1.8   | 43.3 ± 13.3 |
|                           | Certified  | -         | 0.27 ± 0.06   | -         | 143 ± 7     | 55.2 ± 4.0  | 15.3 ± 0.9 | 9.3 ± 2.0   | 45.7 ± 4.0  |
| R                         | Determined | -         | 0.05 ± 0.01   | -         | 52.3 ± 7.7  | 32.6 ± 3.8  | 31.3 ± 0.8 | 12.0 ± 0.7  | 69.6 ± 0.1  |
|                           | Certified  | -         | 0.125 ± 0.075 | -         | 62.5 ± 7.4  | 38.5 ± 11.2 | 41.4 ± 4.0 | 11.0 ± 5.2  | 94.6 ± 12.2 |
| <b>Recovery % (Eq. 1)</b> | <b>86</b>  | <b>73</b> | <b>72</b>     | <b>65</b> | <b>86</b>   | <b>70</b>   | <b>104</b> | <b>81</b>   |             |

Tabla 2. Control de calidad de datos usando: (1) valores medidos, certificados e indicativos para cantidades extraíbles en material de referencia certificado BCR-701; y (2) resultados comparativos (% de recuperación) calculado usando Ec. (1) (% de recuperación = (F1 + F2 + F3 + R / Pseudo-concentración total) × 100).

#### 2.4.3. Análisis estadístico

Se aplicaron análisis estadísticos univariantes y bivariantes al conjunto de datos para estimar los parámetros estadísticos básicos y determinar los coeficientes de correlación entre los diferentes metales y metaloides.

Además, un análisis estadístico multivariantes de los componentes principales

(ACP) y un análisis de agrupamiento (CA) fueron realizados para identificar los factores que podrían explicar el modelo de correlación entre las variables (Idris, 2008; Sielaff y Einax, 2007).

El ACP se realizó utilizando una matriz de correlación Spearman (nivel de significancia 0.05) para identificar las posibles fuentes de contaminación del metal en el área de estudio y para evaluar el grado de asociación entre las variables (metal-metaloides). La técnica de ACP permite la simplificación de la complejidad de los datos al reducir el número de variables factores ortogonales, lo que facilita la visualización de correlaciones significativas (Jolliffe, 2002, Káiser, 1958). Los valores de la matriz de factores pueden mejorarse utilizando el método de rotación Varimax, que maximiza factor de varianza (Káiser, 1958), ya que es una rotación ortogonal que minimiza el número de variables que tienen altas cargas en cada factor proporcionado a esas variables el peso máximo el factor y el peso mínimo a las variables menos correlacionadas con el eje. Esto permite la simplificación y la transformación de la matriz, lo que facilita su interpretación.

Adicionalmente se aplicó el análisis de Clúster (CA) para encontrar grupos homogéneos de muestras basadas en sus composiciones geoquímicas. Se aplicó el método Ward y se utilizó la distancia euclidiana para la reagrupación de muestras y así identificar el modelo de distribución del contenido de metal en los suelos. Las variables con distancia reducida son más similares que aquellas con distancias más largas y por lo tanto podrían agruparse dentro de el mismo grupo (Césari, 2007). Los resultados obtenidos pueden ser representados en un dendograma, que muestra los niveles de similitud entre las diferentes variables. Este método es muy eficiente y produce grupos con estructura muy estables (Zupan et al., 2000).

El ACP y CA son técnicas complementarias; ambas comprimen una gran cantidad de datos en grupos más manejables incrementando su importancia. La diferencia entre ellas está en que CA se

considera más eficiente en la producción de estructuras y grupos más definidos, y es relativamente más estable. El paquete de software XLSTAT 2009 se ha utilizado para el procesamiento de datos.

#### 2.4.4. Evaluación del riesgo ecológico potencial

Las evaluaciones de riesgos ecológicos deben cumplir con algunas condiciones que son accesibles a la predicción y medición, además de ser susceptibles a los peligros de los sitios de desechos peligrosos que representan una amenaza para la salud de los humanos y el medio ambiente (Hakanson, 1980). Un número significativo de indicadores diseñados para aproximar la calidad de los suelos se pueden encontrar en la literatura (Caeiro et al., 2005). En nuestro caso, la evaluación del nivel de contaminación del suelo fue realizado mediante la cuantificación del índice de contaminación (PI) (Chen et al., 2005) conocido como factor de contaminación ( $C^i_f$ ) y por el Grado de Contaminación (Cd) (Hakanson, 1980). Para cada muestra de suelo y cada metal pesado la  $C^i_f$  ha sido calculada como la relación entre la concentración del metal y sus valores de fondo establecidos para el área de estudio por Guillén et al. (2011):

$$PI = C^i_f = C_{\text{metal pesado}} / C_{\text{background}}$$

$$Cd = \sum C^i_f$$

Dónde:  $C^i_f$  (factor de contaminación) es la relación entre las concentraciones de cada metal en los sedimentos y el fondo de referencia valor (Tabla 1); y Cd es el grado de contaminación calculado como la sumatoria de  $C^i_f$  de cada uno de los metales considerados.

De acuerdo con la literatura, la variación en Cd se puede definir como:

$Cd < n$  grado de contaminación bajo

$2n < Cd < 3n$  grado de contaminación moderado

$n < Cd < 2n$  alto grado de contaminación

$Cd > 3n$  grado de contaminación muy alto

donde n es la cantidad de contaminantes involucrados en la determinación del índice Cd.

Las investigaciones de extracción secuencial también se pueden usar para estimar el riesgo potencial de desecho-suelo-sedimento basado en la comparación relativa entre fracciones extraídas. La distribución de metales en las diferentes fases del procedimiento BCR modificado ofrece una indicación de su disponibilidad, lo que a su vez permite un estudio de evaluación de riesgos para los contaminantes presentes en un ambiente acuático (Chen et al., 2010).

En este estudio, los suelos se clasificaron de acuerdo al Código de Evaluación de Riesgos (RAC) (Perin et al., 1985). El RAC mide el nivel de riesgo utilizando el porcentaje de metal asociado con la fracción intercambiable y fracciones de carbonato presente en suelo / sedimento: No hay riesgo cuando la fracción F1 del BCR es menor del 1%; bajo riesgo para un rango de 1-10%; riesgo medio para un rango de 11-30%; alto riesgo del 31 al 50%; y muy alto riesgo para porcentajes de F1 mayores de 50%.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Análisis estadístico

##### 3.1.1 Análisis univariados, concentración de metales pesados

Los resultados del análisis estadístico (rango, media, mediana, desviación estándar, curtosis y asimetría) para As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en las 25 muestras de suelo seleccionadas de la ciudad de Huelva después de la digestión ácida (concentración pseudototal) se han resumido en la Tabla 1. Los valores promedio más altos corresponden al As, Cu, Pb y Zn ( $272 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $1868 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $550 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  y  $1259 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , respectivamente). La distribución de los valores medios y los rangos extremos de variación sugieren una distribución no normal de los datos químicos. Esto es confirmado por la desviación estándar y también por los valores de curtosis y asimetría. Más detalles y una amplia discusión sobre la distribución espacial del principal contaminante en el área de estudio se pueden encontrar en [Guillén et al. \(2011\)](#).

##### 3.1.2. Análisis bivalente, coeficientes de correlación

Basado en los coeficientes de correlación de Spearman (alfa 0.05) algunos de los elementos mostraron una fuerte correlación: Bi-Pb (0.908), As-Pb (0.825), Bi-As (0,785), Zn-Cd (0,750), Cr-Ni (0,693), Zn-Cu (0,631); otras correlaciones fueron moderadas: Cd-Pb (0.593), Cd-Cu (0.553), Zn-Bi (0.545), Zn- Pb (0.535) y Cr-Cu (0.510). Esto sugiere un origen común para estos elementos probablemente como el resultado de las contribuciones de varias actividades antropogénicas.

Adicionalmente, el Bi se incluyó en este trabajo porque es un buen indicador de As como lo evidencia su asociación común con los sulfuros metálicos como se explica en la Sección 3.1. Además, presenta comportamiento similar al Pb durante los procesos de fundición al volatilizarse a altas temperaturas. Además, la presencia de oligoelementos en el área de estudio también podría ser debido al transporte atmosférico como partículas sólidas por el viento De acuerdo con [Querol et al. \(2002\)](#) estas partículas son principalmente derivados de las actividades relacionadas con las plantas de producción de fertilizantes y las fundiciones de cobre ubicadas en el complejo industrial Punta del Sebo.

Otra posible explicación para las altas correlaciones entre los elementos traza es que los elementos se concentran principalmente en el relleno de sedimentos de las áreas estuarinas donde la principal fuente de oligoelementos está asociados a la contaminación DAM generada en las áreas interiores de la Cuenca de Tinto-Odiel ([Sarmiento et al., 2009](#)). Otras fuentes antropogénicas como la combustión de combustibles fósiles o compuestos agroquímicos (derivados de las actividades agrícolas intensas) podrían explicar las concentraciones de elementos traza tales como Pb y As, respectivamente. Las técnicas estadísticas ACP y CA han sido aplicadas para comprender las relaciones entre los elementos traza responsable de la contaminación en el municipio de Huelva.

##### 3.13 Análisis de componente principal (ACP)

La matriz de datos utilizada para el análisis de ACP tuvo en cuenta 150 muestras, considerando el total de muestras disponibles en el área de estudio ([ver Guillén et al., 2011](#)) con la idea de facilitar la interpretación estadística de resultados. Tres componentes principales de ACP fueron extraídos de

acuerdo con el criterio de Káiser que explica hasta el 85% de la varianza total. El gráfico de carga de las variables (elementos traza, en este caso) después de la rotación Varimax (Fig. 2A) muestran las correlaciones existentes en un plano biaxial (D1-D2) para tres grupos de elementos asociados a tres factores. El factor 1 (D1) explica el 35% de la varianza total y presenta altos valores de carga para As, Pb y Bi (Grupo-I); Grupo II incluye elementos como Cr y Ni asociados al Factor 2 (D2) que explican 24% de la varianza total; Factor 3 (D3, representado como una proyección en Fig. 2A) elementos de grupos que incluyen Cu, Cd y Zn (Grupo III) explicando el 27% de la varianza total.

Por lo tanto, podemos suponer que D1 y D3 representan elementos con diferentes orígenes (grupos I y III) relacionados con actividades humanas y podrían llamarse "*factores antropogénicos inorgánicos*". Resultados similares han sido obtenidos por Tokalioglu y Kartali (2006), Tokalioglu et al. (2010) con la misma técnica en suelos industriales urbanos y muestras de suelo de una granja de Turquía. Debido a las altas y múltiples fuentes de contaminación en el área de estudio, es difícil diferenciar el origen directo del factor antropogénico de la ACP. No obstante, la asociación del Grupo II ha sido ampliamente descrita en la literatura (Delgado et al., 2010; López-González et al., 2006) como el resultado de fuentes naturales asociadas a el lecho de roca en el SO de la Península Ibérica.

La figura 2B muestra las variables versus el plano de las observaciones axial, lo que permite el reconocimiento de áreas caracterizadas por las asociaciones geoquímicas descrito arriba. En este sentido, la muestra 76 muestra significativamente mayores concentraciones de Pb y As, probablemente relacionadas con actividades en el antiguo puerto de Tharsis donde el mineral llegó proveniente de la Faja Pirita Ibérica, (IPB). Otras fuentes de contaminación, como los combustibles fósiles de vehículos o las plantas de energía (Pb) y los fertilizantes (As) no se descartan.

La muestra 91 es un suelo antropizado, caracterizado por las elevadas concentraciones de Cu y Zn y concentración moderadas para los elementos traza. Debido al sitio de muestreo, las concentraciones están probablemente relacionadas a la planta de tratamiento metalúrgico localizada cerca del Complejo Industrial de la Punta del Sebo (Elbaz-Poulichet et al., 1999). Concentraciones extremas de As, Cd, Pb, Cu y Zn y los valores más altos de Cr y Ni han sido obtenidos de las muestras 134, 135 y 136 situadas junto a la planta metalúrgica, lo que explicaría su alto grado de contaminación metálica.

Las muestras de 90, 97 y 107 están ubicadas en las proximidades del complejo industrial, pero en los sedimentos de las marismas del período Cuaternario (Fig. 1) ellas muestran altos contenidos de As, Cu, Pb y Zn. Estos valores no solamente estarían relacionados con las actividades industriales, sino también posiblemente relacionado con la descarga de metal de lixiviados ácidos provenientes de IPB en las áreas estuarinas (Borrego et al., 2002). Las muestras 117, 121, 124, 146, 163 y 182 (figura 2B), ubicadas en el área de la llanura de inundación del estuario alrededor de los sitios industriales se caracterizan por concentraciones moderadas-altas de oligoelementos (incluidos Cr y Ni), y probablemente fueron afectados por múltiples fuentes de contaminación como DAM, desechos industriales y emisiones atmosféricas (Querol et al., 2002). Las muestras restantes forman un grupo más compacto (Fig. 2B) y tienen niveles de oligoelementos menos extremos.

#### 3.1.4. *Análisis de Clúster (CA)*

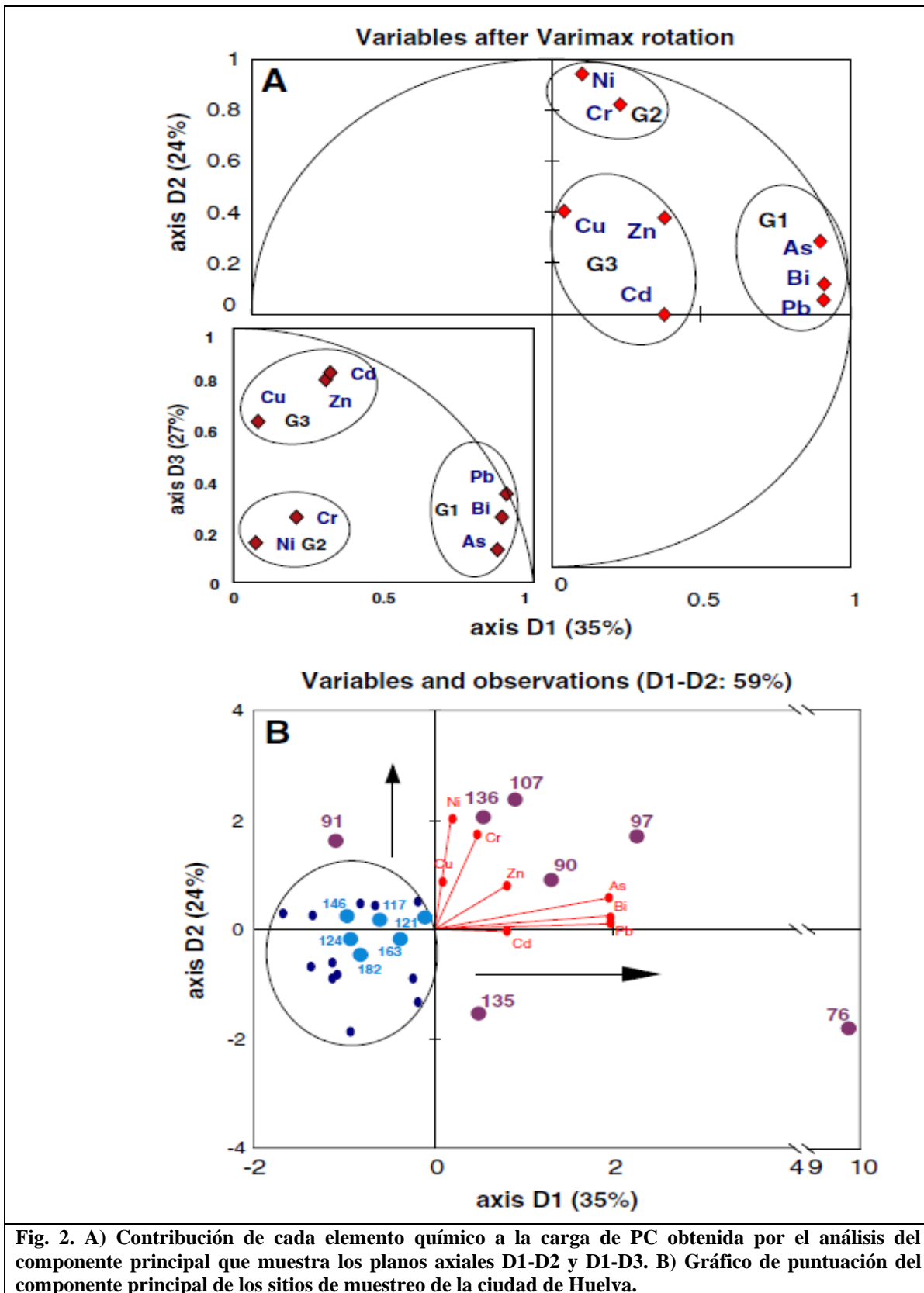
El CA permitió determinar similitudes entre los elementos traza e identificar grupos homogéneos que estén mutuamente correlacionados dentro de una matriz de datos y el dendograma (Fig. 3A) muestra diferente clúster / asociaciones estables para las variables analizadas. La primera asociación incluye Cr y Ni (Grupo A), y claramente representa la contribución descrita de múltiples fuentes en el área de estudio. La asociación As-Pb-Bi forma el Grupo B y confirma la suposición de que estos elementos probablemente están relacionados con los tratamientos de minerales sulfurados en el Complejo Industrial Punta del Sebo.

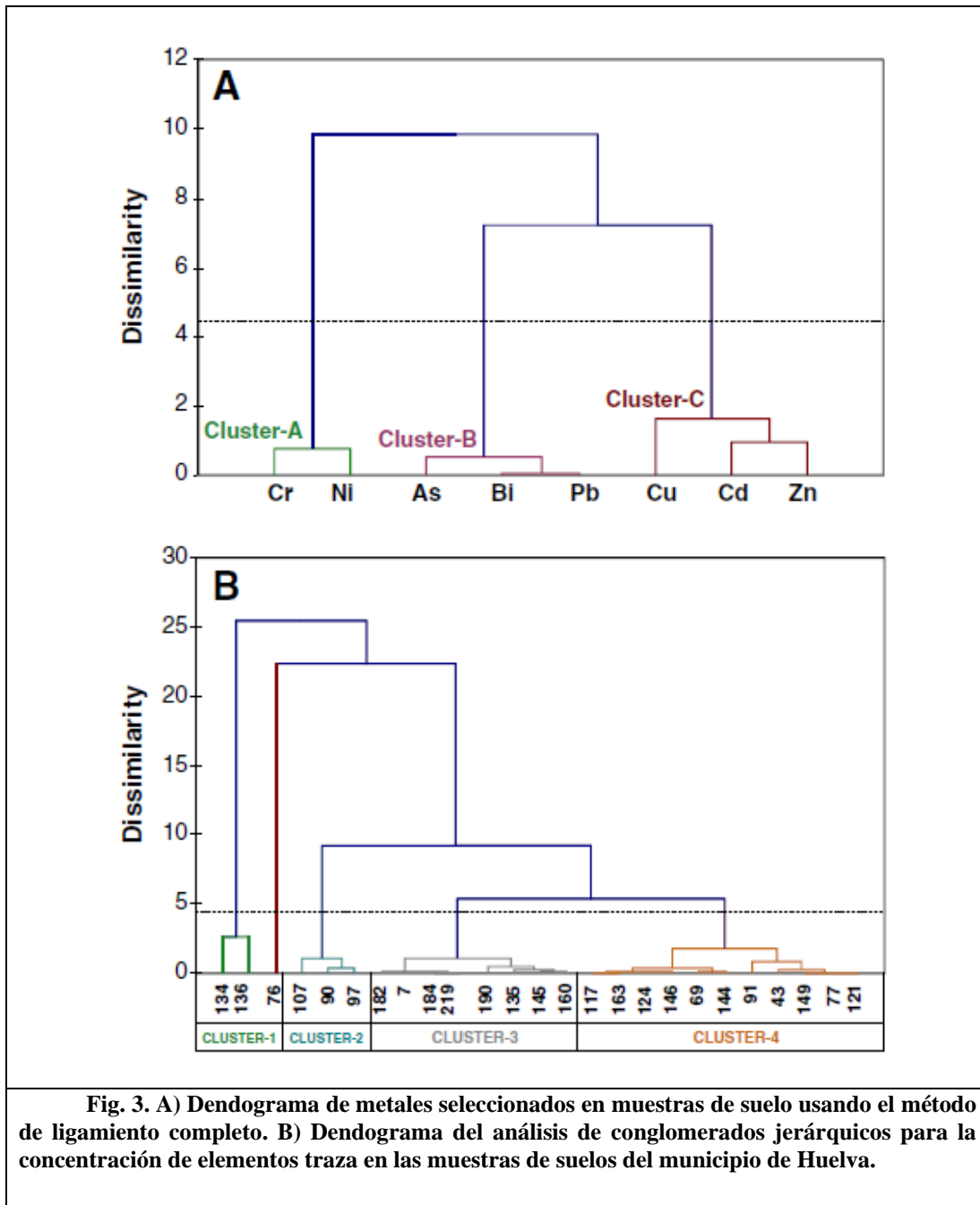
El último grupo (Clúster-C en la Fig. 3A) incluye elementos tales como Cu, Cd y Zn, que son metales ampliamente descritos como relacionados con los sulfuros masivos del IPB (Delgado et al., 2009; Fernández-Caliani et al., 1997; Olías et al., 2006), y en consecuencia a las descargas de DAM en el estuario de Huelva. Este hecho respalda la suposición original de que los metales incluidos en el grupo B y C generalmente están relacionados con diferentes actividades de origen antropogénico. Además, el dendograma de las observaciones (Fig. 3B) puede ayudar para agrupar las muestras con características similares de acuerdo con su distribución espacial y permitiendo la distinción de cuatro grupos:

**Clúster 1** (CLR-1 en la figura 3B) corresponde a las muestras 134 y 136 asociado con el complejo industrial Punta del Sebo, (que produce ácidos inorgánicos, fertilizantes y productos metalúrgicos), como una explicación de la mayor concentración de oligoelementos en este grupo;

**Clúster-2** (CLR-2) (Fig. 3B) este grupo se caracteriza por grupos de muestras con altas concentraciones en su mayoría de los elementos traza (muestras 90, 91, 97 y 107), probablemente se relaciona con la deposición de partículas atmosférica debido a que las muestras están ubicadas cerca de importantes áreas industriales.

**Cluster-3** agrupa las muestras 7, 135, 145, 160, 182, 184, 190 y 219 cerca de las zonas de marisma y complejos industriales. Es probable que este grupo represente sitios afectados por varias fuentes de metal relacionadas con DAM y la actividad minera en IPB, la dispersión aérea de contaminantes de las plantas de tratamiento y desechos resultado de varias actividades antropogénicas;





**Cluster-4** representado por las muestras 117, 163, 124, 146, 69, 144, 91, 43, 149, 77 y 121, que presentaron los menores contenidos de metal. Sin embargo, estas muestras de manera similar al Cluster-3, (excluyendo la muestra 43, como discutimos a continuación) se encuentran en las proximidades de las zonas industriales y son, también, probablemente afectadas por múltiples fuentes de metales. Finalmente, la muestra 76 es enriquecida en As y Pb, y muy probablemente debido a la

influencia del antiguo puerto mineral de Tharsis, responsable por el aumento de desechos ricos en metales traza, tal como ha sido mencionado anteriormente.

### 3.2 Fraccionamiento del metal, datos de extracción secuencial

Con la idea de determinar la reactividad de las fases minerales susceptibles de incorporar metales y metaloides, los lixiviados de cada paso desde el SEP de los suelos fueron analizados. Los resultados se muestran en la Fig. 4 como porcentajes de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn.

De acuerdo con estudios recientes (Delgado et al., 2011; Pérez-López et al., 2008), la fracción potencialmente móvil se considera como la suma de los primeros tres pasos de SEP-BCR (F1 + F2 + F3) de los suelos, es decir, fracción soluble en agua o en condiciones débilmente ácidas y carbonatos (F1), la fracción reducible vinculada a los oxihidróxidos de Fe-Mn (F2), y fracción oxidable relacionada con azufre y materia orgánica. Considerando la fracción móvil, altos porcentajes de Cu (82%) > Co (81%) > Zn (71%) > Cd (68%) > Ni (50%) y valores medios de Pb (36%) > Cr (29%) > As (19%) fueron recuperados. Estos valores generalmente resultan en altas concentraciones en la fracción móvil de suelos: Cu (2170 mg kg<sup>-1</sup>) > Zn (907 mg kg<sup>-1</sup>) > Pb (121 mg kg<sup>-1</sup>) > As (34 mg kg<sup>-1</sup>) > Co (28 mg kg<sup>-1</sup>) > Ni, Cr (8-10 mg kg<sup>-1</sup>) > Cd (1.3 mg kg<sup>-1</sup>). Estas concentraciones, excepto Cr y As, exceden los valores de fondo (Tabla 1) establecido por Guillén et al. (2011) para suelos en el municipio de Huelva. El Cobalto, Cr y Ni se han caracterizado frecuentemente como elementos con un comportamiento casi natural, y están asociados con la fracción más fina y el contenido de Al de suelos / sedimentos en el área de estudio (López-González et al., 2006). Las bajas concentraciones de Cr y Ni comúnmente observadas en la fracción móvil (8 y 9 mg · kg<sup>-1</sup> respectivamente) y la asociación preferencial en la fracción residual, R de la SEP (71 y 50% respectivamente) confirman el bajo potencial de riesgo ecológico de estos elementos. Sin embargo, el Co normalmente está muy enriquecido en la fracción móvil (80%), lo que indica que su fuente es principalmente antropogénica y peligrosa para el medio ambiente en áreas específicas. Concentraciones importantes en la fracción móvil de Co ocurre en las muestras 69, 76 y 107 (Fig. 4), con valores de 230, 204 y 109 mg · kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

El arsénico y el Pb se asociaron preferentemente a la fracción residual, R (81% y 64%, respectivamente), sin embargo, presentan concentraciones relativamente altas en la fracción móvil (34 y 121 mg · kg<sup>-1</sup>), lo que representa 19% y 36% respectivamente sobre el contenido pseudo-total. Por esta razón podrían suponer un riesgo ambiental potencial si se producen cambios en alguno de los parámetros físico-químicos del suelo (pH, Eh), ya que presentan un porcentaje significativo en la fracción reducible (7% y 10%) y la fracción oxidable (8% a 23%), respectivamente. Estos dos elementos han sido recuperados en bajas proporciones en F1 (3.42% y 1.86%, respectivamente). El Cadmio, Cu y Zn generalmente muestran concentraciones significativas asociadas con la fracción móvil de los suelos. Estos elementos muestran similares comportamientos, como se describe en el análisis estadístico, llegando a la extracción porcentajes de 27.38%, 28.51% y 32.31%, respectivamente, y un alto promedio de concentraciones (0.54 mg · kg<sup>-1</sup>, 754 mg · kg<sup>-1</sup> y 412 mg · kg<sup>-1</sup>) asociadas con la fracción soluble en medio ligeramente ácido, F1 (Fig. 4).

El Cd en suelos representa un alto riesgo ecológico incluso en concentraciones consideradas bajo como  $17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Se ha determinado concentraciones entre 8 y  $17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  de Cd que podrían representar un riesgo para cáncer (Nawrot et al., 2006).

La fracción F1 es considerada la más importante desde la perspectiva ambiental, ya que los contenidos metálicos se lixivian fácilmente en aguas neutras o ligeramente ácidas (Filgueiras et al., 2004; Marín et al., 1997), y por lo tanto, están disponibles para ser asimilados por los organismos. Varios autores han propuesto que la fracción F1 sea la que presenta mayor potencial biodisponible (Álvarez-Valero et al., 2009; Delgado et al., 2011) en el ambiente, sugiriendo, por lo tanto, que podría utilizarse para evaluar el Riesgo Ecológico Potencial. El cadmio, Cu y Zn también muestran porcentaje significativo (Cd 41% -  $0.81 \text{ mg kg}^{-1}$ , Cu 53% -  $1416 \text{ mg kg}^{-1}$ , Zn 39% -  $495 \text{ mg kg}^{-1}$ ) de recuperación asociada con la suma de F2 + F3, reflejando la alta afinidad de estos tres elementos con oxihidróxidos de Fe-Mn, sulfuros y complejos organometálicos (Banerjee, 2003; Zemberyová et al., 2006). Los porcentajes obtenidos en las fracciones residuales (R) son 32%, 18% y 28% de recuperación para Cd, Cu y Zn, respectivamente.

### 3.3 Evaluación del riesgo ecológico potencial

Basado en el mapa interpolado de los valores calculados de Cd para ocho elementos (As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb y Zn) (Fig. 5), el municipio de Huelva presenta generalmente grado de contaminación que varía de moderada a grado muy alto; el grado de contaminación muy alto se encuentra principalmente en la llanura de inundación del estuario Tinto-Odiel. En el sector central del área de estudio, la otra área de contaminación puede estar relacionada con una granja agrícola (muestra 43, Fig. 1).

Tal como se reporta en la Tabla S1 (datos suplementarios), se observa en la Fig. 5 que los valores de Cd bajos- intermedios ( $\text{Cd} \leq 16$ ) se distribuyen en áreas en la zona periurbana (sector norte) coincidentes con materiales de edad terciaria (marga gris-azulada, que no se ve afectada significativamente por la contaminación metálica y donde la agricultura es la principal actividad. Esta unidad se caracteriza por la ausencia de importantes fuentes de contaminación industrial, y tampoco se ve afectada por DAM de las tierras altas del Rio Tinto y el estuario de Odiel.

Adicionalmente es interesante observar los valores bajos de Cd obtenidos a lo largo de la Transecto NE-SO de la ciudad que coinciden con las antiguas montañas submarinas y áreas no urbanizadas, donde actualmente está localizada un área recreativa popular, conocido como *Parque Moret*.

Los valores de Cd más altos (riesgo ecológico alto a muy alto,  $16 < \text{Cd} \leq 24$ ) están representados en la unidad de marga gris-azulada de los complejos industriales. Adicionalmente, estas áreas generalmente rodean el relleno Cuaternario del estuario de Huelva, que está fuertemente afectado por DAM (e.g, Borrego et al. 2002; González et al., 2006). Este rango define claramente algunos complejos industriales en el área de estudio (Fig. 1). Los complejos industriales-ferroviario más destacados (El Rincón) están situado en el sector E-NE de la localidad la zona portuaria y en otros complejos industriales fuera de la ciudad (el Complejo industrial Tejar-Colmenilla en el sector NO y,

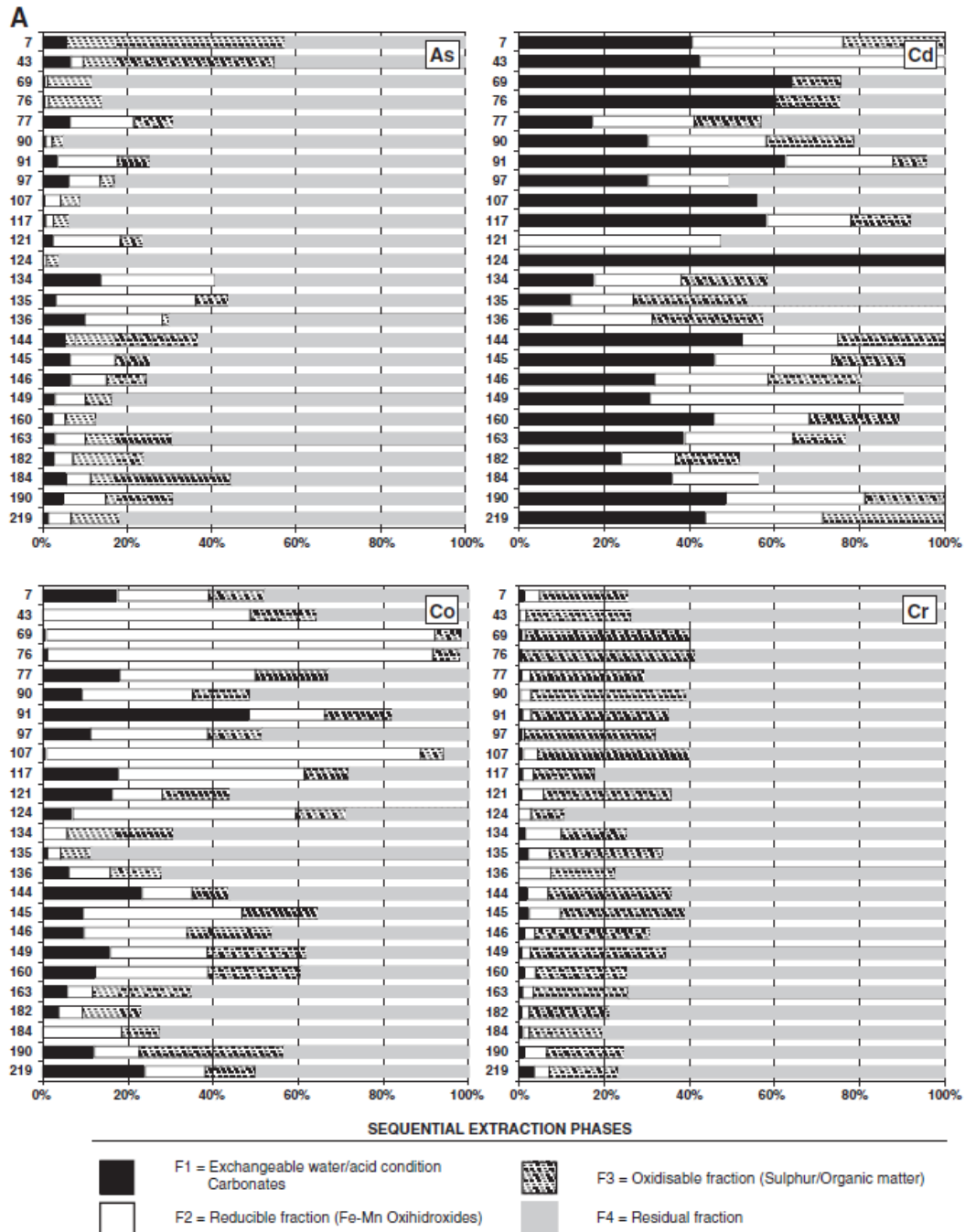
el Fórtis y los complejos industriales de Tartessos que albergan la fábrica de celulosa, ambos en el sector E-NE del área de estudio).

Finalmente, los valores de grado de contaminación extremadamente altos (845, 885 y 1098; ver Tabla S1 para datos suplementarios) se reflejan en las muestras 76, 134 y 136, respectivamente. La primera muestra coincide con el área donde históricamente se concentraron las actividades del puerto mineral y las dos últimas muestras están ubicadas en el complejo industrial Punta del Sebo (Fertilizantes y fundición de cobre).

Adicionalmente, los valores obtenidos de RAC (Tabla 3) ha permitido clasificar en orden decreciente de los elementos en función de su riesgo potencial: Cd > Zn > Cu > Co > Ni > As > Pb > Cr.

El Cadmio (F1 = 40%) representa un elevado riesgo ecológico, el Zn (F1 = 29%) y el Cu (F1 = 21%) representan un riesgo medio. El resto de los metales representan un bajo riesgo ambiental (Tabla 3) en la municipalidad Huelva en área con valores entre 10.9% (Co) y 1.12% (Cr).

Cabe señalar que el RAC no toma en cuenta la concentración total de los metales (Keller y Hammer, 2004), y solo representa una aproximación para el riesgo ecológico potencial. No obstante, el código RAC puede ser útil para evaluar el riesgo ambiental utilizando extracciones secuenciales como método de caracterización (Rodríguez et al., 2009).



**Fig. 4. Porcentajes de As, Cd, Co, Cr (A) y Cu, Ni, Pb y Zn (B) extraídos en cada paso del procedimiento de extracción secuencial BCR modificad en los suelos del área de estudio.**

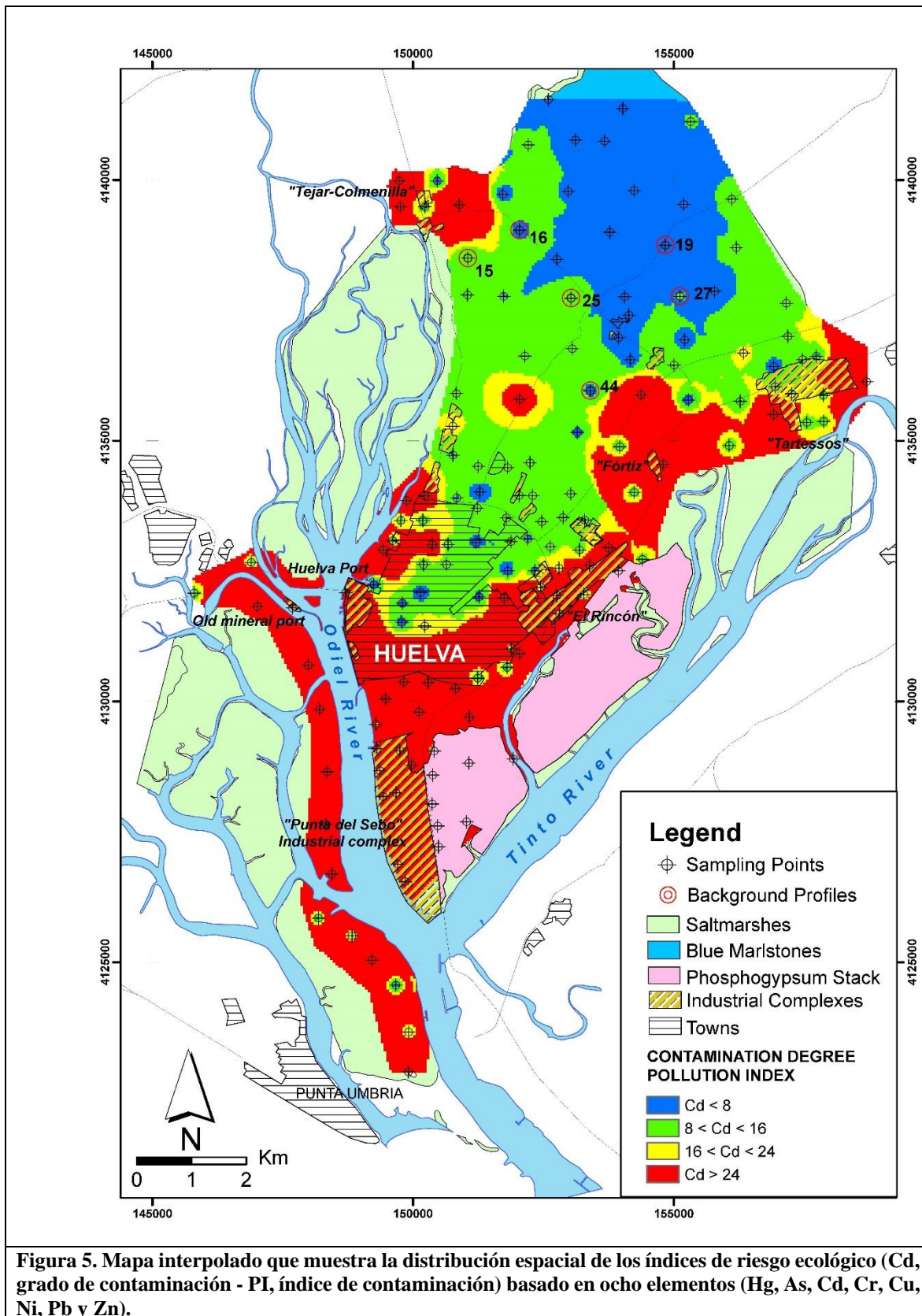


Figura 5. Mapa interpolado que muestra la distribución espacial de los índices de riesgo ecológico (Cd, grado de contaminación - PI, índice de contaminación) basado en ocho elementos (Hg, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn).

| Elements (% Exchangeable, Fraction 1 BCR Steps)   |      |      |      |      |      |       |      |      |
|---|------|------|------|------|------|-------|------|------|
| Sample  | As   | Cd   | Co   | Cr   | Cu   | Ni    | Pb   | Zn   |
| 7   | 1.4  | 43.9 | 23.9 | 3.7  | 70.6 | 10.4  | 12.7 | 29.8 |
| 43  | 5.0  | 48.6 | 12.2 | 1.3  | 11.4 | 10.3  | 4.9  | 26.4 |
| 69  | 5.5  | 36.1 | -    | 1.1  | 10.0 | 4.4   | 5.0  | 0.5  |
| 76  | 2.7  | 24.3 | 3.7  | 0.7  | 1.1  | 5.4   | 1.2  | 2.7  |
| 77  | 3.0  | 39.0 | 5.8  | 0.9  | 51.5 | 4.6   | 4.3  | 3.3  |
| 90  | 2.5  | 45.8 | 12.4 | 1.4  | 19.1 | 9.5   | 2.6  | 23.9 |
| 91  | 3.0  | 30.8 | 15.9 | 0.7  | 2.9  | 3.6   | 2.0  | 13.7 |
| 97  | 6.7  | 31.8 | 9.6  | 1.2  | 9.6  | 10.4  | 1.5  | 40.8 |
| 107   | 6.5  | 46.0 | 9.6  | 2.3  | 26.2 | 19.0  | 1.0  | 41.9 |
| 117   | 5.0  | 52.5 | 23.3 | 2.1  | 18.7 | 11.8  | 3.9  | 42.8 |
| 121   | 10.0 | 7.8  | 6.1  | 0.0  | 32.3 | -     | -    | 14.8 |
| 124   | 3.0  | 12.3 | 1.2  | 2.1  | 14.1 | -     | 4.3  | 5.3  |
| 134   | 13.8 | 17.9 | 0.0  | 1.6  | 33.1 | -     | -    | 29.0 |
| 135   | -    | 100  | 7.1  | -    | 47.9 | -     | -    | 38.9 |
| 136   | 2.5  | -    | 16.4 | 0.7  | 20.1 | 6.2   | 1.3  | 40.2 |
| 144   | 0.6  | 58.5 | 17.9 | 0.8  | 16.7 | 15.1  | 2.5  | 51.5 |
| 145   | 0.5  | 56.2 | 0.9  | 1.1  | 16.6 | 20.1  | 1.0  | 46.8 |
| 146   | 6.1  | 30.4 | 11.1 | 0.6  | 17.3 | 13.2  | 0.7  | 44.9 |
| 149   | 3.5  | 62.7 | 48.4 | 0.9  | 24.1 | 30.7  | 2.0  | 52.1 |
| 160   | 0.6  | 30.5 | 9.3  | 0.5  | 2.6  | 5.4   | 1.3  | 10.2 |
| 163   | 6.4  | 17.4 | 18.0 | 0.7  | 41.2 | 6.7   | 1.7  | 24.6 |
| 182   | 0.4  | 60.4 | 1.0  | 0.8  | 15.2 | 17.6  | 1.1  | 51.3 |
| 184   | 0.4  | 64.2 | 0.8  | 0.8  | 14.7 | 16.4  | 1.0  | 59.8 |
| 190   | 6.7  | 42.6 | -    | 0.8  | 1.9  | 3.8   | 4.7  | 2.4  |
| 219   | 5.5  | 40.8 | 17.6 | 1.3  | 2.3  | 5.2   | 4.5  | 36.0 |
| Mean  | 4.22 | 41.7 | 11.8 | 1.17 | 20.8 | 10.94 | 2.97 | 29.3 |
| Sta Dev   | 3.26 | 20.2 | 10.8 | 0.77 | 17.2 | 6.94  | 2.64 | 18.4 |
| RAC: Risk assessment code F1 < 1% (Blue colour) no risk; F1= 1-10% (Light blue) Low risk;<br>F1= 11-30% (Green) medium risk; F1= 31-50% (Orange) high risk; F1 > 50% (Red) very high risk (Perin, 1985) |      |      |      |      |      |       |      |      |

Tabla 3.- Códigos de evaluación de riesgos (RAC) obtenidos por el F1-SEP extraíble para las muestras seleccionadas del municipio de Huelva.

#### 4. Conclusiones

Este estudio ha demostrado que la utilización de una combinación de análisis estadístico multivariantes, técnica de extracción secuencial e índices de riesgo ecológico, podría resultar en una evaluación efectiva de la calidad ambiental en áreas afectadas por varias fuentes de contaminación antropogénica.

El análisis ACP sugiere tres grupos principales de elementos que se distinguen basado en sus diferentes fuentes: 1) As, Pb y Bi y relacionado con el tráfico vehicular, la combustión de combustibles fósiles y el uso de agroquímicos, 2) Cd, Cu y Zn probablemente relacionado con la planta metalúrgica industrial ubicada cerca de la ciudad de Huelva y 3) elementos como Cr y Ni que reflejan las características litológicas de la roca madre. Resultados similares se obtuvieron con el análisis CA.

Debido a los altos porcentajes de recuperación en la fracción móvil (F1 + F2 + F3) los elementos tales como Cd, Cu, Pb y Zn pueden plantear un riesgo potencial cuando las actividades humanas interfieren con las condiciones ambientales. El cadmio presenta porcentajes significativos de recuperación en la fracción lábil (F1), así como el Cu y Zn. Por lo tanto, los resultados muestran que el Cd presenta un grave riesgo para la salud debido a que es muy tóxico y se acumula en el cuerpo.

El orden de movilidad de los metales pesados y el As en base al contenido no residual de los elementos es: Cu > Co > Zn > Cd > Ni > Pb > Cr > As.

En general, el análisis de riesgo ambiental para los elementos traza estudiados presenta un riesgo ecológico muy alto en las planicies aluviales del Río Tinto- Estuario de Odiel, donde las altas concentraciones de metales son causadas tanto por procesos de DAM asociado a la Faja Pirítica Ibérica, y por las actividades industriales (Complejos industriales Tejar-Colmenilla, Tartessos y Fortis). Adicionalmente, el área de estudio en el sector central tiene concentraciones de metales eso podría estar relacionada por actividades agrícolas. Los bajos valores de riesgo ecológico está concentrado en las áreas periurbanas (área no industrializada) del municipio, y coinciden con la unidad de marga gris-azul.

Basado en los valores de Cd obtenidos en este estudio, la ciudad de Huelva presenta un riesgo ecológico importante (Cd > 24, grado de contaminación muy alto) de las áreas circundantes donde las industrias y las actividades portuarias están concentradas. Las zonas de Huelva que no son significativamente afectados por los contaminantes se encuentran principalmente en el transecto NE-SO de la ciudad que coincide con el área recreativa muy importante de Huelva (*Parque Moret*).

Los datos complementarios a este artículo se pueden encontrar en línea en <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.06.009>.

#### Reconocimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Educación español y Ciencia a través del proyecto CGL2010-21956-C02-02. M.T. Guillén y por la Secretaría Nacional de Ciencia Innovación y Tecnología

(Senacyt) y el Instituto Nacional para la Formación de Recursos Humanos (Ifarhu). También queremos agradecer a Madeleine Jones por la detallada revisión en inglés del manuscrito original.

## **CAPITULO 4**

**BIOACCESIBILIDAD Y EXPOSICIÓN HUMANA A METALES EN SUELOS URBANOS  
(HUELVA, SO DE ESPAÑA): EVALUACIÓN POR EXTRACCIÓN GÁSTRICA IN VITRO**

---

**BIOACCESSIBILITY AND HUMAN EXPOSURE TO METALS IN URBAN SOILS  
(HUELVA, SW SPAIN): EVALUATION BY IN VITRO GASTRIC EXTRACTION.**

Based on:

**Marco Tulio Guillén, Joaquín Delgado, Alba Gómez-Arias, Jose´ Miguel Nieto-Liñan, Julio Castillo. Bioaccessibility and human exposure to metals in urban soils (Huelva, SW Spain): evaluation by in vitro gastric extraction.**

## **CAPITULO 4**

## BIOACCESIBILIDAD Y EXPOSICIÓN HUMANA A METALES EN SUELOS URBANOS (HUELVA, SO DE ESPAÑA): EVALUACIÓN POR EXTRACCIÓN GÁSTRICA IN VITRO

---

### Resumen

El objetivo principal de este estudio fue evaluar el riesgo para la salud humana de los metales pesados en los suelos urbano-periurbanos del municipio de Huelva. Los suelos presentan altas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos mucho más allá de la concentración regional del suelo de cribado. Se llevó a cabo una evaluación del riesgo sanitario de la exposición (ingestión oral, inhalación oral y contacto dérmico) de acuerdo con la normativa específica del lugar. Para reducir la incertidumbre derivada de las características del suelo, se incluyeron en la evaluación los datos de bioaccesibilidad y biodisponibilidad predichos. De este modo, para evaluar la bioaccesibilidad oral, se aplicó una simulación de la condición gástrica (pH y T) disolviendo las muestras en una solución de HCl y glicina 0.4 M. Los suelos ubicados en zonas industriales presentan una mayor bioaccesibilidad que los asociados con usos urbanos o de otro tipo. El riesgo carcinogénico total de bioaccesibilidad relativa ajustada para el As excedió el nivel reglamentario en todas las muestras (excepto las muestras 7 y 184) lo que indica que los niños son más vulnerables, mientras que no se esperan efectos perjudiciales para la salud de Pb (excepto en la muestra 76, una zona recreativa de la "vía verde"). El índice de peligro ajustado para los efectos no cancerígenos también superó los valores umbrales en prácticamente todos los escenarios posibles para un adulto residente que trabaja en Huelva, así como para un niño que vive y juega en las zonas urbanas/recreativas. Las principales contribuciones a los contaminantes estaban relacionadas con As y Pb. Por esta razón, los suelos reportados que excedan los niveles reglamentarios deben clasificarse como contaminados y, por lo tanto, este estudio debe ser útil para iniciar las intervenciones necesarias de gestión del suelo para evitar el riesgo para la salud humana.

**Palabras claves:** Cribado del suelo. Ingestión incidental. Bioaccesibilidad relativa. Riesgo a la salud humana. Metal cancerígeno

## **BIOACCESSIBILITY AND HUMAN EXPOSURE TO METALS IN URBAN SOILS (HUELVA, SW SPAIN): EVALUATION BY IN VITRO GASTRIC EXTRACTION.**

---

### **Abstract**

*The main purpose of this study was to assess the human health risk of heavy metals in the urban- peri-urban soils from Huelva Township. The soils present high concentrations of potentially toxic elements well beyond the regional screening soil concentration. A site-specific health risk assessment of exposure (oral ingestion, oral inhalation and dermal contact) was conducted according to the regulatory normative. To reduce the uncertainty derived from soil characteristics, bioaccessibility and predicted bioavailability data were included in the assessment. Thereby, in order to evaluate the oral bioaccessibility, a simulation of the gastric condition (pH and T) was applied dissolving the samples in a solution of HCl and 0.4M. Glycine. Soils located in industrial areas present higher bioaccessibility than those associated with urban or other uses. The adjusted-relative bioaccessibility total carcinogenic risk for As exceeded the regulatory level in all samples (except samples 7 and 184) indicating that children are more vulnerable, while no detrimental health effects are expected for Pb (except in sample 76, a “greenway” recreational area). The adjusted hazard index for non-carcinogenic effects also overpassed the threshold values in practically all possible scenarios for an adult resident working in Huelva, as well as for a child living and playing in the urban/recreational areas. The main pollutant contributions were related to As and Pb. For this reason, the reported soils exceeding the regulatory levels should be classified as polluted and, therefore, this study should be helpful to initiate necessary soil management interventions to avoid the human health risk.*

**Keywords:** Soil screening, Soil incidental, ingestion, Relative bioaccessibility, Human health risk, Carcinogenic metal.

## 1. Introducción

La generación de sustancias potencialmente peligrosas representa actualmente un problema de dimensiones globales, cuyo origen reside principalmente en la producción y distribución industrial. Como resultado, el medio ambiente donde se llevan a cabo estas actividades se ha visto afectado por elementos potencialmente tóxicos (PTEs) que podrían ser perjudiciales para la salud humana y los ecosistemas (Gupta et al. 1996). Actualmente, uno de los problemas más preocupantes sobre la contaminación del suelo es presentado por los metales pesados, ya que pueden pasar desapercibidos y luego acumularse a niveles tóxicos (Rahaman et al. 2013). De este modo, Galán et al. (2019) asumen que las fracciones móviles de las EPE en un suelo y su biodisponibilidad son los factores clave a tener en cuenta en cualquier tipo de evaluación del riesgo, devaluando los métodos de estimación "tradicionales".

Históricamente, los estudios de suelos contaminados por (PTEs) se han basado en determinar la concentración total o pseudototal para conocer su peligro potencial. De manera análoga, un método extendido para evaluar el riesgo de suelos contaminados consiste en estimar los niveles de referencia genéricos (NGR), que establecen rangos de valores que pueden utilizarse como indicadores para la gestión de los suelos afectados por contaminantes. Los NGR establecen un nivel máximo por encima del cual puede haber un riesgo de efectos adversos sobre la salud y el medio ambiente y deben ser necesarias medidas de protección para reducir el riesgo. En esta misma línea, según la normativa reguladora en España (Decreto Real 9/2005 de 14 de enero de 2005, España 2005) para declarar contaminado un suelo, la Junta de Andalucía estableció los GRL en el decreto 18/2015 de enero del 27 de enero de 2015 (Junta de Andalucía 2015) para la evaluación de la contaminación del suelo regional. Algunos autores (Poggio et al. 2009; Okorie et al. 2011; 2010, 2011); Sialelli et al. 2010, 2011) apoyaron con éxito la existencia de una buena correlación entre el contenido pseudototal y la fracción bioaccesible con un enfoque metodológico para determinar la peligrosidad potencial de las (PTEs) (Romic y Romic 2003). Sin embargo, la concentración de un elemento por sí misma no puede tomarse como un criterio fiable para la evaluación de los riesgos potenciales para la salud, debido a que hay que considerar potencialmente la gran diferencia entre la biodisponibilidad oral y el contenido total de los elementos traza medidos rutinariamente, la exposición humana por lo que la contaminación del suelo puede ser sobreestimada (Ng et al. 2015). De acuerdo a Fernández-Caliani (2019) los efectos causados por las (PTEs) sobre la salud humana dependen no sólo de la concentración de exposición, sino también de la tasa de ingesta y de la fracción biológicamente disponible de contaminantes, por lo que es esencial conocer la bioaccesibilidad relativa específica del sitio (RBA) de las (PTEs) de suelos.

Los metales y metaloides así generados pueden entrar en contacto con los seres humanos a través de diferentes vías de exposición como la ingesta oral, la inhalación o la absorción dérmica, siendo la primera la que genera el mayor riesgo, particularmente en niños cuando se expone a la ingestión de objetos o productos alimenticios que contienen metales (Broadway et al. 2010; Turner 2011).

Por estas razones, los riesgos derivados de la exposición a sustancias químicas específicas de un conjunto estandarizado de condiciones son establecidos por la Agencia de Protección Ambiental

de los Estados Unidos (USEPA 1989, 2001, 2002, 2006), para diferentes usos del suelo. Estas condiciones combinan los datos de toxicidad química con los parámetros definidos para los supuestos usos de los suelos y el futuro de los escenarios de exposición, incluidas las características de los receptores y las posibles vías de exposición. De hecho, Schewald (2001) aseguró que el control principal de los efectos toxicológicos es ejercido por la fracción del suelo que se solubiliza en el estómago y luego permanece disponible para su absorción. Esta situación ocurre con mucha frecuencia y a veces suele pasar desapercibida según estudios realizados por algunos autores (Zia et al. 2011; Lu et al. 2011), y está demostrado que los niños se enfrentaban a riesgos para la salud relativamente mayores que los adultos, ya que se arrastran por la superficie y tienen un alto contacto dérmico e ingieren directamente suelo contaminado (Adimalla y Wang 2018). Recientemente se han desarrollado técnicas muy diferentes para el estudio de la bioaccesibilidad de los (PTEs) que simulan las condiciones fisiológicas en los seres humanos durante el proceso digestivo, llamadas técnicas de extracción *in vitro* (Bosso et al. 2008; Pelfrene et al. 2011; Mateo et al. 2011). Se trata de una solución gástrica sintética que recrea los procesos biológicos y permite estimar la bioaccesibilidad oral (BAC) como la fracción potencial del agente tóxico soluble en estas condiciones y luego disponible para su absorción (Ruby et al. 1999; Morman et al. 2009). La importancia de comprender mejor la bioaccesibilidad de los contaminantes es cada vez más importante como herramienta para la evaluación de los sitios contaminados, lo que facilita el establecimiento de políticas de gestión más adecuadas (Latawiec et al. 2010; Fernández-Caliani et al. 2019). Una limitación importante del método es la posibilidad de obtener resultados inexactos porque la bioaccesibilidad puede verse influenciada por las condiciones experimentales, la naturaleza del contaminante y la complejidad de la muestra (Okorie et al. 2011). Aun así, su aplicación es válida como una herramienta simple, rápida, fiable y económica (Fernández-Caliani et al. 2019).

Basándose en estas premisas, los principales objetivos de este trabajo fueron: (1) evaluar la calidad de los suelos del municipio de Huelva aplicando los niveles de referencia genéricos propuestos por la legislación española; 2) calcular el grado de bioaccesibilidad oral de los (PTEs) como un indicador de la biodisponibilidad relativa; 3) estudiar la peligrosidad de los (PTEs) en los ciudadanos mediante la realización de un análisis de evaluación del riesgo humano y (4) evaluar el uso de procedimientos de extracción secuencial (SEP) como metodología aproximada para la bioaccesibilidad oral para determinar la bioaccesibilidad en sitios específicos.

## **2. Materiales y métodos**

### **2.1 Área de Estudio**

El municipio de Huelva (España) se encuentra en la confluencia de los ríos Tinto y Odiel ('Estuario de Huelva'), cuyas cuencas de drenaje descansan principalmente sobre materiales paleozoicos procedentes de un Complejo Volcánico Sedimentario, que alberga uno de los mayores depósitos masivos de sulfuro del planeta (Nieto et al. 2007), conocido como Faja Pirítica Ibérica (FPI). La intemperie de la mineralización asociada a la actividad minera ha causado una contaminación ancestral en los sedimentos de los estuarios Tinto y Odiel, lo que la convierte en una

de las más contaminadas del mundo (e.g. Nieto et al. 2007; Sarmiento et al. 2009; Delgado et al. 2009, 2012). Además, esta contaminación también ha afectado fuertemente a los suelos circundantes, que ya han sido afectados por la actividad productiva de dos importantes complejos industriales (fertilizantes y fundiciones de cobre) que vierten residuos tóxicos que pueden considerarse de alto riesgo para la salud humana (Fernández-Caliani 2012). Por ejemplo, ácidos inorgánicos, residuos de combustión de fósiles, detergentes, residuos de productos metalúrgicos, piensos para animales y fertilizantes podrían ser una fuente de PTEs en la zona de estudio (Guillén et al. 2012). Además, las zonas periurbanas que rodean Huelva están sometidas a una fuerte presión antropogénica debido a la reciente urbanización. Este hecho podría afectar cualquier suelo con pérdida en la calidad de las zonas residenciales-de vida, magnificando la exposición al riesgo humano. Adicionalmente, algunos de estos posibles vertidos se producen como emisiones atmosféricas y posteriormente se transportan a los suelos circundantes (Querol et al. 2002). Resumiendo, las fuentes de contaminación en el área de estudio incluyen el drenaje ácido de minas (AMD), los desechos urbanos y las actividades agrícolas.

#### Muestreo y tratamiento físico

Durante el otoño de 2007, se recogieron 24 muestras de suelo superficial a una profundidad entre 0 y 15 cm de un área de alrededor de 147 km<sup>2</sup> utilizando una cuadrícula de 0,5 x 0,5 km en zonas urbanas y una cuadrícula de 1,0 x 1,0 km<sup>2</sup> en zonas periurbanas (Fig. 1). El muestreo incluyó parques, espacios abiertos, salinas, tierras agrícolas y zonas industriales. Dos de las muestras estaban relacionadas con la actividad agrícola, 7 a zonas pantanosas, 9 correspondían a sitios cercanos a actividades industriales y 6 muestras en zonas urbanas. Todas las muestras fueron procesadas de acuerdo con el protocolo descrito por Salminen et al. (2005). Cada muestra se secó en un horno a 40°C para evitar la pérdida de volátiles, se fragmentó con un rodillo de madera y luego se tamizó a través de una malla de 2 mm, homogeneizada, molida a 63 µm y refrigerada (4 °C) en un recipiente de polipropileno hasta su análisis. Aunque en los estudios de PTEs la fracción más estudiada corresponde a 250 µm, en nuestro caso se seleccionó la fracción de 63 µm para garantizar una buena cantidad de óxidos e hidróxidos Fe/Mn, que podrían tener un papel importante en el comportamiento de las PTEs en el área de estudio (López-González et al. 2006; Guillén et al. 2011).

En 2011 se evaluaron varias muestras seleccionadas mediante la técnica de *extracción in vitro* y se analizaron para As, Cd, Co, Cr, Ni, Cu, Pb y Zn mediante la determinación de ICP-MS. Los detalles del procedimiento de *extracción in vitro* y las técnicas analíticas se pueden ver en la sección “Procedimiento de extracción in vitro y control de calidad”. Debido a que hay pocos estudios sobre la aplicación del método de *extracción in vitro* en suelos no contaminados, en este trabajo se seleccionaron sitios no contaminados con el objetivo de evaluar y verificar la implementación de este método.

## 2.2 Procedimiento de extracción in vitro y control de calidad

El líquido gástrico sintético se realizó mediante la adición de 100 ± 0,5 ml de una solución amortiguadora de glicina de 0,4 M ajustada a pH 1.5 con HCl Suprapur (Merck). En envases de 125

ml de HDPE (polietileno de alta densidad), se añadieron  $100 \pm 0,5$  ml de la solución reguladora extractora y  $0,50 \text{ g} (\pm 0,05)$  de la fracción de  $<$  de  $63 \mu\text{m}$ .

Para garantizar la calidad de la solución, todos los reactivos utilizados eran de la más alta pureza disponible. Los recipientes fueron herméticamente sellados para asegurar que no hay pérdida de líquido cuando se colocan en una incubadora con un baño de agua a una temperatura de  $37 \pm 0,2$  °C con una rotación de  $30 \pm 2$  rpm durante 1 h para realizar el proceso de extracción. Los recipientes fueron retirados, secados y colocados en una superficie para permitir que las partículas del suelo se depositaran en el fondo. Una alícuota de 15 ml del sobrenadante fue retirada directamente de los frascos con una jeringa Luer-Lok de 20 ml y filtrada a través de un filtro de acetato de celulosa de  $0,45 \mu\text{m}$  (25 mm de diámetro) para eliminar cualquier partícula. Si el tiempo total del proceso superó los 90 min, la prueba se repitió porque la estabilidad de las muestras podría verse comprometida (Drexler 2007). Durante el experimento, el pH se mantuvo dentro de  $1,5 \pm 0,5$  y se ajustó manualmente en diferentes intervalos de tiempo. Las muestras se extraen del rotor de la incubadora y se almacenaron a 4 °C hasta el análisis, que se completó antes de 7 días.

Las soluciones extraídas fueron analizadas para determinar la concentración de PTEs mediante el modelo de espectrometría de emisiones ICP-MS de Agilent 7500ce (Agilent Technologies, Tokio, Japón) equipado con una célula de colisión octopolar. Para verificar la exactitud del análisis, se realizaron triplicados ciegos. Aproximadamente el 5% de las muestras fueron analizadas por triplicado utilizando controles internos y externos. La tabla 1 presenta el porcentaje de recuperación (Eq. 1) obtenido del material de referencia certificado (CNS 301-04) para sedimentos de agua dulce. La determinación del modo de operación más adecuado para cada elemento/isótopo y una evaluación de la exactitud y reproducibilidad se basaron en el análisis del material de referencia certificado.

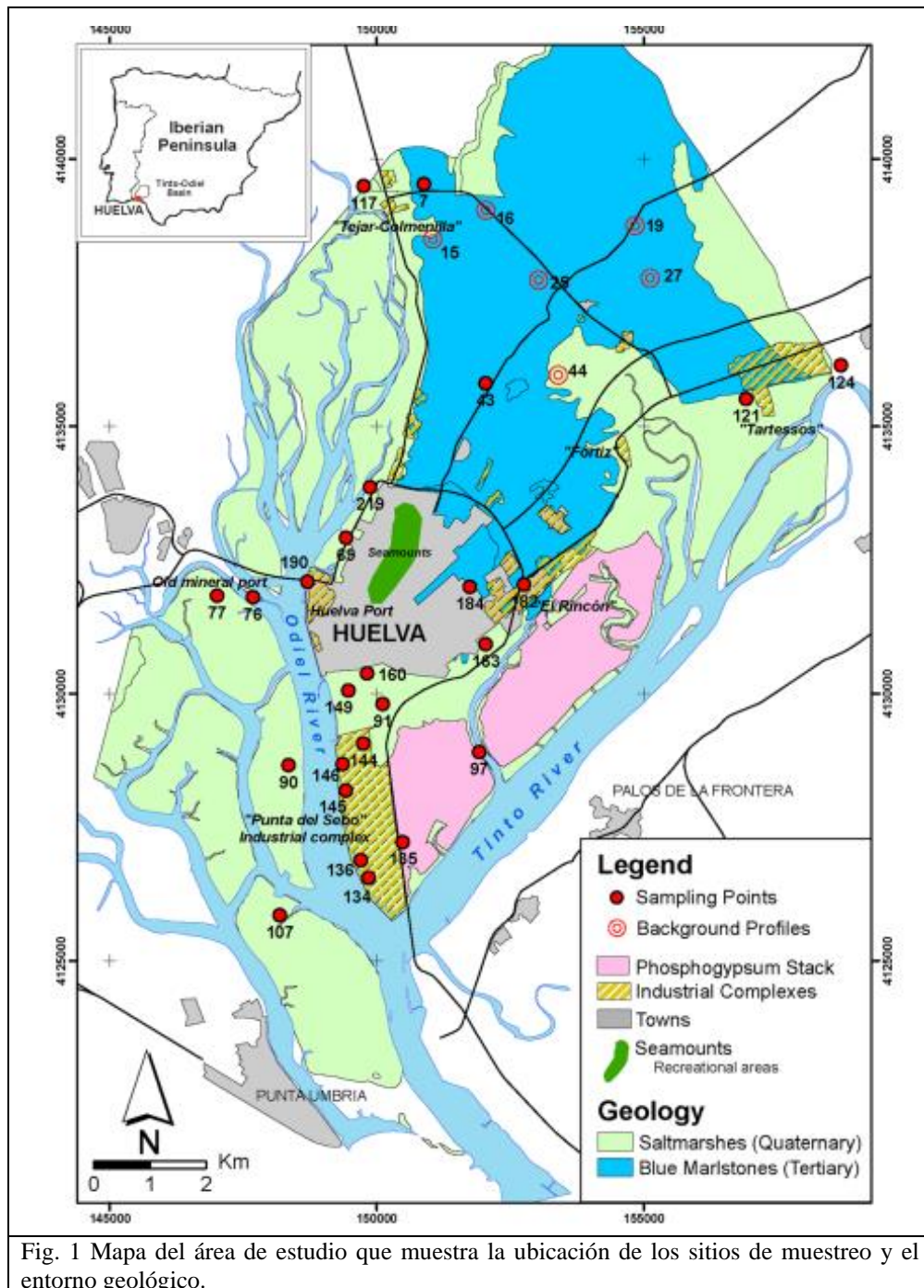


Fig. 1 Mapa del área de estudio que muestra la ubicación de los sitios de muestreo y el entorno geológico.

**Table 1** Results obtained from in vitro extraction ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) and quality control of the data showing % of recovery of CRM (CNS 301-04), precision (%RPD) and detection limits

| Samples                       | As   | Cd                     | Co                     | Cr    | Cu                     | Ni   | Pb                     | Zn    |
|-------------------------------|------|------------------------|------------------------|-------|------------------------|------|------------------------|-------|
| 7                             | 2.13 | 0.14                   | 1.99                   | 2.33  | 99.8                   | 1.58 | 38.2                   | 75.7  |
| 43                            | 3.61 | 0.19                   | 4.18                   | 6.92  | 64.9                   | 3.40 | 21.9                   | 26.1  |
| 76                            | 697  | 0.64                   | 12.7                   | 2.26  | 58.0                   | 2.30 | 1500                   | 258   |
| 77                            | 110  | 0.05                   | 6.82                   | 4.25  | 270                    | 4.36 | 171                    | 168   |
| 90                            | 290  | 0.61                   | 6.80                   | 14.1  | 316                    | 4.36 | 124                    | 242   |
| 91                            | 111  | 1.77                   | 29.3                   | 5.69  | 1037                   | 14.7 | 113                    | 933   |
| 97                            | 410  | 0.45                   | 4.09                   | 39.7  | 312                    | 3.76 | 299                    | 595   |
| 107                           | 214  | 0.78                   | 86.1                   | 17.2  | 1639                   | 24.2 | 366                    | 2241  |
| 117                           | 55.5 | 2.03                   | 9.88                   | 1.83  | 163                    | 3.45 | 84.9                   | 1204  |
| 121                           | 136  | 0.10                   | 2.79                   | 11.4  | 258                    | 1.49 | 83.6                   | 183   |
| 124                           | 53.0 | 0.78                   | 6.73                   | 1.44  | 2631                   | 3.35 | 31.5                   | 384   |
| 134                           | 89.7 | 15.1                   | 2.95                   | 34.7  | 7291                   | 3.34 | 377                    | 942   |
| 135                           | 174  | 1.70                   | 2.76                   | 4.69  | 249                    | 1.41 | 376                    | 203   |
| 136                           | 239  | 14.3                   | 7.15                   | 78.4  | 9321                   | 5.44 | 767                    | 1396  |
| 144                           | 5.57 | 0.48                   | 2.71                   | 5.39  | 484                    | 5.77 | 60.6                   | 732   |
| 145                           | 50.1 | 1.92                   | 5.58                   | 9.14  | 475                    | 2.53 | 120                    | 479   |
| 146                           | 38.2 | 4.22                   | 6.27                   | 19.8  | 341                    | 3.45 | 204                    | 1011  |
| 149                           | 79.5 | 0.94                   | 7.23                   | 3.72  | 251                    | 2.61 | 112                    | 136   |
| 160                           | 26.2 | 1.50                   | 6.55                   | 2.85  | 458                    | 2.35 | 143                    | 430   |
| 163                           | 13.8 | 1.00                   | 5.78                   | 3.74  | 378                    | 4.80 | 73.9                   | 266   |
| 182                           | 15.7 | 1.55                   | 13.9                   | 11.4  | 171                    | 3.01 | 162                    | 1615  |
| 184                           | 2.62 | 0.04                   | 1.70                   | 12.3  | 223                    | 1.34 | 28.2                   | 191   |
| 190                           | 17.3 | 0.61                   | 4.14                   | 5.00  | 113                    | 2.15 | 129                    | 328   |
| 219                           | 10.0 | 0.09                   | 2.43                   | 5.36  | 224                    | 1.30 | 71.6                   | 66.7  |
| Max                           | 697  | 15.1                   | 86.1                   | 78.4  | 9321                   | 24.2 | 1500                   | 2241  |
| Min                           | 2.13 | 0.04                   | 1.70                   | 1.44  | 57.96                  | 1.30 | 21.93                  | 26.08 |
| Mean                          | 142  | 2.64                   | 13.06                  | 15.28 | 1446                   | 5.22 | 278                    | 654   |
| SD                            | 162  | 3.98                   | 17.2                   | 17.1  | 2306                   | 4.99 | 318                    | 569   |
| d.l. ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) | 3.05 | $2.846 \times 10^{-1}$ | $3.356 \times 10^{-2}$ | 6.640 | $4.943 \times 10^{-1}$ | 1070 | $7.568 \times 10^{-2}$ | 1.22  |
| CNS 301-04*                   | 14.7 | 33.0                   | 25.5                   | 32.9  | 41.9                   | 30.8 | 92.4                   | 96.3  |
| %Recovery                     | 98.7 | 106                    | 102                    | 95.2  | 105                    | 93.9 | 92.7                   | 94.7  |
| %RPD                          | 0.6  | 0.1                    | 0.4                    | 2.1   | 0.9                    | 0.5  | 0.5                    | 0.9   |

d.l., detection limit; SD, standard deviation; %RPD, relative percentage difference

\*Trace elements on freshwater sediment: CRM CNS 301-04 (certified reference material)

$$\text{Recovery (\%)} = (\text{Value Retrieved/Certified Value}) \times 100 \quad (1)$$

Los cálculos revelaron un buen porcentaje de recuperación (>90%, tabla 1) para todos los elementos y el valor medio de recuperación de los elementos estudiados fue del  $98,5 \pm$  del 5,2%, lo que refleja la fiabilidad de los datos.

Además, para verificar la calidad del análisis, la diferencia porcentual relativa (% RPD) para las muestras se calculó de acuerdo con eq. 2, donde S - valor determinado de las muestras, y D - valor de los duplicados. Casi el 5% de las muestras fueron analizadas por duplicado utilizando controles internos y externos. El error de precisión (diferencia porcentual de RPD relativo) se estimó en 0,75%, lo que denota una alta confiabilidad en los resultados.

$$\text{RPD (\%)} = (S-D) / (S+D) / 2 \times 100 \quad (2)$$

El contenido pseudototal metal-metaloide de cada muestra se analizó siguiendo el procedimiento de extracción secuencial BCR utilizando el esquema mejorado de cuatro pasos descrito por Rauret et al. (1999). Los detalles del esquema, el control de calidad y los resultados se pueden ver en Guillén et al. (2012).

### 2.3 Cálculos de Bioaccesibilidad

La bioaccesibilidad in vitro (IVBA) se determinó de acuerdo con la metodología propuesta por Okorie et al. (2011) utilizando Ec. 3, donde  $C_{BAC}$  corresponde a la concentración liberada ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) de PTEs de extracción in vitro con glicina, y  $C_{\text{pseudototal}}$  es la concentración liberada ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) de PTEs según el BCR -SEP.

$$\text{IVBA (5)} = (C_{BAC} / C_{\text{pseudototal}}) \times 100 \quad (3)$$

Según la literatura, la suma de los tres primeros pasos de la SEP corresponde al contenido total relacionado con la fracción potencialmente móvil (%MF) y podría representar la fracción disponible de cada muestra (Pérez-López et al. 2008; Delgado et al. 2012). La distribución de elementos contaminantes en las diferentes fases del procedimiento de BCR modificado da una indicación de su disponibilidad, lo que permite evaluar los riesgos asociados con el medio ambiente (Lu et al. 2007). Con esta misma línea, la F1 de la SEP, el llamado Código de Evaluación de Riesgos (RAC), tradicionalmente se ha utilizado con frecuencia en investigaciones previas de contaminación por metales pesados para evaluar el riesgo ecológico potencial (es decir, Perin et al. 1985; Delgado et al. 2011). Con la idea de comparar los enfoques metodológicos, la fracción intercambiable (incluidos los carbonatos) obtenida por la fracción F1 de la extracción BCR (Guillén et al. 2012) se utilizó para calcular %EF de la siguiente manera ( $F1/C_{\text{pseudototal}} \times 100$ ).

### 2.4 Análisis geoestadístico de bioaccesibilidad por WISH

La cartografía geoestadística se realizó utilizando el programa WISH (Sistema de Interpretación de Windows para el Hidrogeólogo), que es un híbrido entre un CAD (sistema de diseño asistido por ordenador), un sistema de información geográfica (SIG) y un paquete de análisis químico.

Se rastreó la distribución espacial de los resultados adquiridos de %EF, %MF y la concentración pseudototal del BCR, así como el BAC de cada elemento analizado en este estudio. La operación gráfica EF/BAC se realizó así con WISH. Esta relación se utilizó para determinar las diferencias entre F1 (evaluación de riesgos tradicional) y BAC en el área de estudio y, por lo tanto, la precisión de utilizar F1 como BAC.

La información espacial de los puntos de muestreo, la topografía y la geología se utilizaron junto con los resultados del análisis de los experimentos realizados para compilar el modelo conceptual. Los resultados se importaron en EL WISH utilizando un método de búsqueda simple con un radio de 5000, el sector de puntos mínimos fue 1, máximo 5, el sector vacío máximo era 3, y la distancia cuadrática se utilizó para representar estadísticamente los resultados.

## 2.5 Evaluación del Riesgo para la salud

### 2.5.1 Escenarios de exposición

Para estimar el riesgo que supone para las personas causada por la contaminación, se ha elaborado un modelo de evaluación del riesgo para la salud. Según Adimalla (2019), la exposición humana *in situ* en suelos urbanos-periurbanos está condicionada por tres vías principales, incluyendo la ingestión oral directa, la absorción dérmica y la inhalación (boca y nariz) de partículas resuspendidas (Adimalla y Wang 2018; Chen et al. 2017; Deng et al. 2019; USEPA 1989; Xu et al. 2018). La dosis diaria crónica (CDD: mg/kg-día) de elementos potencialmente tóxicos recibidos a través de la ingestión incidental del suelo al aire libre, el contacto dérmico y la inhalación se calculó utilizando la

formulación dada de la siguiente manera (USEPA 1989, 2002):

$$CDD_{\text{ingestion}} = \frac{C \times IR_{\text{ing}} \times ED \times EF}{BW \times AT} \times CF \quad (4)$$

$$CDD_{\text{inhalation}} = \frac{C \times IR_{\text{inh}} \times ED \times EF}{BW \times AT \times PEF} \quad (5)$$

$$CDD_{\text{dermal}} = \frac{C \times SA \times SAF \times DAF \times ED \times EF}{BW \times AT} \times CF \quad (6)$$

donde C es la concentración del suelo de las EPT (mg/kg); ED es la duración de la exposición (años); EF es la frecuencia de exposición (días/año); BW es el peso corporal del individuo expuesto (kg);  $IR_{\text{ing}}$ , la tasa de ingestión,  $IR_{\text{inh}}$  la tasa de inhalación; AT es el período de tiempo durante el cual se promedia la exposición (días); SA es la superficie de la piel expuesta (cm<sup>2</sup>); AF es un factor de adherencia piel-suelo (mg/cm<sup>2</sup>); DAF es el factor de absorción dérmica del suelo o biodisponibilidad dérmica (sin unidad); y CF es un factor de conversión de unidades (kg/mg). Los parámetros y el factor utilizados para el modelo se enumeran en la Tabla 2.

### 2.6 Evaluación de riesgos no cancerígenos

El riesgo no cancerígeno se estimó utilizando el cociente de peligro (HQ) como relación entre la dosis diaria crónica (CDD) y la dosis de referencia (RfD) notificada por USEPA (1989). De acuerdo con esta directriz HQ<sub>i</sub> es el cociente de peligro para un elemento individual (sin unidad), As, Co, Cu y Pb en este estudio; CDD<sub>i</sub> es la dosis diaria (mg/kg-día); y RfD<sub>i</sub> es la dosis de referencia crónica o nivel de ingesta aceptable (mg/kg-día) como se puede ver en las siguientes ecuaciones, y por lo tanto HI (índice de peligro) es la suma de hq individualizado.

**Table 2** Synthesis of the main exposure routes, information of parameters and factors used for the health risk assessment in urban soils (definitions and reference values)

| Exposure parameters  | Units               | Receptor (on-site) |        | Source  |
|--|---------------------|--------------------|--------|---|
|  |                     | Adult              | Child  |   |
| Soil exposure pathways: oral ingestion, inhalation ingestion, skin contact |                     |                    |        |   |
| AT   |                     |                    |        |   |
| Averaging time carcinogens $70 \times 365$                                 | Years               | 25,550             |        | Adimalla (2019) and USEPA (2002)                    |
| Non-carcinogens EDx365   | Years               | 10,950             | 2190   |   |
| BW   |                     |                    |        |   |
| Body weight  | kg                  | 70                 | 20     | Narsimha and Rajitha (2018)                         |
| ED   |                     |                    |        |   |
| Exposure duration  | years               | 30                 | 6      | USEPA (2002)  |
| EF   |                     |                    |        |   |
| Exposure frequency   | days/year           | 365                |        | USEPA (2002)  |
| IRing  |                     |                    |        |   |
| Ingestion rate of soil   | mg/day              | 100                | 200    | USEPA (1989, 2002)                                  |
| IRinh  |                     |                    |        |   |
| Inhalation rate of soil  | m <sup>3</sup> /day | 15                 | 5      | Adimalla (2019)                                     |
| SA   |                     |                    |        |   |
| Exposed skin surface area  | cm <sup>2</sup>     | 4350               | 1600   | USEPA (2002)  |
| SAF  |                     |                    |        |   |
| Skin adherence factor  | mg/cm <sup>2</sup>  | 0.7                | 0.2    | USEPA (2002)  |
| DAF  |                     |                    |        |   |
| Soil dermal absorption factor  |                     |                    |        | –   |
| For arsenic  | Unitless            | 0.03               | 0.001* | Fernández-Caliani et al. (2019) and Adimalla (2019) |
| For other trace elements   | Unitless            | 0.1                | 0.001* |   |
| PEF  |                     |                    |        |   |
| Particle emission factor   | m <sup>3</sup> /kg  | 1.36E+09           |        | Chen et al. (2017) and USEPA (2002)                 |
| CF   |                     |                    |        |   |
| Conversion factor  | kg/mg               | 1.00E–06           |        | USEPA (2002)  |

$$HQ = \frac{CDD}{RfD} \quad (7)$$

$$HI = \sum \frac{CDD_i}{RfD_i} \quad (8)$$

Según USEPA (1989), si el valor de HI es menor que 1, no se supone que se produzca ningún riesgo de efectos no cancerígenos, cuando el valor de HI supere 1, podrían aparecer posibles efectos adversos no cancerígenos en los seres humanos (USEPA 1989).

## 2.7 Evaluación del riesgo carcinogénico

Los valores de riesgo cancerígeno para la salud por exposición oral, inhalación y exposición dérmica a As y Pb durante una vida de 70 años (Chen et al. 2015; Deng et al. 2019; Zhaoyong et al.2019) se estimaron utilizando el siguiente método propuesto por USEPA (1989, 2002):

$$CR = CDD \times SF \quad (9)$$

$$TCR = \sum CR \quad (10)$$

donde CR es el riesgo cancerígeno para un elemento individual; CDD es la dosis diaria crónica promediada durante una vida útil de 70 años; TCR es el riesgo carcinogénico total; SF es el factor de pendiente (mg/kg/día) son listados en la Table 3.

**Table 3** Reference doses (RfD) for non-carcinogenic heavy metals and slope factors (SF) for carcinogenic metals

| Metal | Reference dose RfD (mg/kg/day) |                    |                       | Slope factor SF (unitless) |                   |                      |
|-------|--------------------------------|--------------------|-----------------------|----------------------------|-------------------|----------------------|
|       | RfD <sub>ing</sub>             | RfD <sub>inh</sub> | RfD <sub>dermal</sub> | SF <sub>ing</sub>          | SF <sub>inh</sub> | SF <sub>dermal</sub> |
| As    | 3.00E-04                       | 1.23E-04           | 1.23E-04              | 1.50E+00                   | 4.30E-03          | 3.66E+00             |
| Cd    | 1.00E-03                       | 1.00E-03           | 2.50E-05              | -                          | 6.30E+00          | -                    |
| Co    | 0.03*                          | 3.00E-02           | 3.00E-02              | 3.00E-02                   | 3.00E-02          | 3.00E-02             |
| Cr    | 3.00E-03                       | 2.86E-03           | 3.00E-03              | 5.01E-01                   | 4.20E+01          | 2.00E+01             |
| Cu    | 4.00E-02                       | 4.00E-02           | 1.20E-02              | -                          | -                 | -                    |
| Ni    | 2.00E-02                       | 2.06E-02           | 5.40E-03              | 1.70E+00                   | -                 | 4.25E+01             |
| Pb    | 1.40E-03                       | 3.52E-03           | 5.24E-04              | 0.0085**                   | -                 | -                    |
| Zn    | 3.00E-01                       | 3.00E-01           | 6.00E-02              | -                          | -                 | -                    |

\*Finley et al. (2012)

\*\*Cocârță et al. (2016) and Adimalla (2019)

De acuerdo con la directriz de USEPA, el riesgo carcinogénico para adultos y residentes infantiles es aditivo usando la suposición de que un individuo vivirá en el sitio afectado desde la infancia hasta una edad de 30 años (Adimalla 2019). Los valores CR y TCR inferiores a 1.0E-06 se proponen como insignificantes, mientras que los valores superiores a 1.0E-04 se consideran perjudiciales para la salud humana (USEPA 1989). Sin embargo, el marco jurídico europeo y la legislación española consideran 1.0E-05 como el valor umbral para el riesgo para la salud humana (Fernández-Caliani et al. 2019).

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1 Concentración pseudototal de elementos traza

Los suelos del Municipio de Huelva presentan altas concentraciones de PTEs frecuentemente derivadas de actividades industriales y mineras (Tabla 4). La concentración media pseudototal de As, Cu, Pb y Zn fueron, respectivamente, 181, 988, 288 y 781 mg kg<sup>-1</sup>, valores cercanos a las concentraciones anómalas del suelo encontradas en las áreas industriales circundantes (Fernández-Caliani 2012). Además, estos resultados están mucho más allá de los antecedentes geoquímicos regionales y de las concentraciones locales de suelo establecidas por Galán et al. (2008) y Guillen et al. (2012), respectivamente. Teniendo en cuenta los parámetros específicos del sitio, existe una fuerte correlación entre la concentración máxima de las PTEs y el uso del suelo (Tabla 4). En este sentido, la variación de las desviaciones estándar de As, Cu, Pb y Zn indicaba que la concentración de estos metales pesados variaba mucho entre los diferentes sitios de muestreo.

En general, la mediana de las concentraciones de As y Pb, y en menor medida Cu, excedió los niveles de cribado basados en la salud (GRL) para los diferentes usos del suelo (Junta de Andalucía 2015). GRL también fue superada por Co en las muestras 76, 91, 107, 136, 163, 182 y 184. Por lo tanto, de acuerdo con la normativa, las concentraciones de As, Co, Cu y Pb podrían suponer un riesgo humano potencial, y estos suelos deberían ser declarados potencialmente contaminados (Junta de Andalucía 2015), requiriendo una evaluación cuantitativa del riesgo específica del sitio (Fernández-Caliani et al. 2019). Además, cuando la concentración de ETE supera 100 veces los valores de referencia, este suelo se considera extremadamente contaminado, por lo que debe modificarse inmediatamente (Junta de Andalucía 2015). Las muestras 76\* (As, Pb), 90 y 107 (As), 136\* (As, Cu) y 97 (As) no rompieron este umbral para ninguno de los PTEs, pero se multiplicaron diez por alto el límite y, por lo tanto, suponen un riesgo humano considerable. Por otro lado, el nivel de referencia ciertamente no es superado por las muestras 43 y 144 y por lo tanto el riesgo debe considerarse bajo y no se requieren estudios detallados de riesgos para la salud para estos suelos.

Otros elementos como Cd, Cr y Ni mostraron concentraciones alrededor o incluso más bajas al nivel de fondo local y podrían considerarse como origen natural. Esta tendencia ha sido descrita de manera similar por otros autores como López-González et al. (2006) y Morillo et al. (2008) en estudios de zonas costeras de Ibéricos SW y Guillén et al. (2012) en la zona de estudio específica. Aunque la concentración de Zn fue mayor que la de los antecedentes regionales y locales, no se consideró para análisis de riesgo específicos de acuerdo con el criterio de riesgo, ya que nunca superó el GRL (Junta de Andalucía 2015).

### 3.2 Bioaccesibilidad de elementos potencialmente tóxicos

Los resultados obtenidos del procedimiento simple de extracción in vitro (bioaccesibilidad; %IVBAC) se muestran en la tabla S1 (Datos complementarios). Estudios recientes han indicado que se podría producir una sobreestimación utilizando métodos simples para estimar la bioaccesibilidad (Fernández-Caliani et al. 2019). Sin embargo, este estudio también revela que la concentración extraíble en la fase gástrica no variaba significativamente cuando se añadió la fase intestinal. Particularmente, la bioaccesibilidad de Pb y Zn disminuyó debido a la readsorción o procesos de complejidad bajo las condiciones intestinales alcalinas. También Rodríguez et al. (2018) encontró, la eficiencia de extracción de métodos simples y UBM (Método Unificado BARGE, Wragg et al. 2011) es estadísticamente similar, apoyando el uso de estos métodos. De hecho, Schewald (2001) aseguró que el control principal de los efectos toxicológicos es ejercido por la fracción solubilizada del suelo en el estómago y luego disponible para su absorción. Según Fernández-Caliani et al. (2019), la mayoría de las PTEs fueron extraídos preferentemente en la fase gástrica.

**Table 4** Trace element concentrations ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) of all samples analysed showing land uses. Local background, regional baseline concentrations and Andalusian regulatory levels (GRL) are also given for comparative purposes

| Element                        | As          | Cd          | Co          | Cr          | Cu              | Ni          | Pb          | Zn          |
|--------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------------|-------------|-------------|-------------|
| Sample                         | Use         |             |             |             |                 |             |             |             |
| 7                              | Other uses  | 0.42        | 5.40        | 24.2        | <b>1945</b>     | 11.3        | 88.4        | 216         |
| 43                             | Other uses  | 0.27        | 8.60        | 40.0        | 386             | 20.1        | 68.6        | 74.6        |
| 76*                            | Other uses  | <b>2066</b> | <b>110</b>  | 6.50        | 269             | <b>8.50</b> | <b>5469</b> | 414         |
| 77*                            | Other uses  | <b>212</b>  | 18.6        | 33.1        | <b>734</b>      | 26.4        | <b>306</b>  | 522         |
| 90                             | Other uses  | <b>504</b>  | 14.9        | 51.1        | <b>996</b>      | 26.8        | <b>490</b>  | 735         |
| 91                             | Urban       | <b>151</b>  | <b>39.3</b> | 42.7        | <b>1180</b>     | 40.7        | 190         | 1101        |
| 97                             | Industrial  | <b>701</b>  | 13.2        | 86.9        | 1011            | 25.6        | <b>651</b>  | 983         |
| 107                            | Other uses  | <b>417</b>  | <b>124</b>  | 51.0        | <b>1807</b>     | 48.7        | <b>594</b>  | 3513        |
| 117                            | Other uses  | <b>242</b>  | 22.6        | 32.7        | <b>628</b>      | 23.7        | 176         | 1857        |
| 121                            | Industrial  | <b>276</b>  | 8.00        | 43.4        | 76.4            | 18.1        | <b>297</b>  | 321         |
| 124                            | Industrial  | <b>218</b>  | 19.1        | 25.5        | <b>4225</b>     | 17.7        | 229         | 708         |
| 134                            | Industrial  | <b>200</b>  | 18.0        | 61.4        | > <b>10,000</b> | 12.5        | <b>611</b>  | 1528        |
| 135*                           | Other uses  | <b>294</b>  | 18.1        | 14.5        | 710             | 6.00        | <b>684</b>  | 1346        |
| 136*                           | Other uses  | <b>370</b>  | <b>38.7</b> | 112         | > <b>10,000</b> | 37.7        | <b>1225</b> | 4011        |
| 144                            | Industrial  | 17.1        | 5.40        | 31.8        | 2003            | 22.4        | 83.6        | 1049        |
| 145*                           | Other uses  | <b>126</b>  | 8.60        | 16.3        | 1053            | 7.50        | <b>403</b>  | 583         |
| 146*                           | Other uses  | <b>109</b>  | 17.4        | 49.0        | 1890            | 19.9        | <b>282</b>  | 1306        |
| 149                            | Urban       | <b>201</b>  | 17.2        | 37.8        | <b>748</b>      | 24.0        | 188         | 545         |
| 160                            | Urban       | <b>162</b>  | 12.8        | 22.7        | <b>967</b>      | 10.6        | 261         | 605         |
| 163                            | Urban       | <b>69.2</b> | <b>37.7</b> | 49.4        | <b>980</b>      | 12.7        | 254         | 2242        |
| 182                            | Industrial  | <b>67.6</b> | <b>45.1</b> | 55.2        | 1288            | 18.1        | <b>487</b>  | 4707        |
| 184                            | Urban       | 22.6        | 13.1        | 40.3        | <b>623</b>      | 16.9        | 97.0        | 497         |
| 190                            | Industrial  | <b>64.8</b> | 15.8        | 35.6        | 601             | 16.8        | <b>295</b>  | 828         |
| 219                            | Urban       | <b>74.2</b> | 5.40        | 18.2        | <b>599</b>      | 10.9        | 144         | 246         |
| <i>Pseudototal</i>             | 181         | 1.18        | 38.9        | 988         | 18.1            | 288         | 781         |             |
| Mean                           | 274         | 2.72        | 40.9        | 1155        | 20.2            | 566         | 1247        |             |
| Standard deviation             | 417         | 30.1        | 23.1        | 849         | 10.6            | 1077        | 1224        |             |
| <i>Reference values</i>        |             |             |             |             |                 |             |             |             |
| Bkg                            | 8.45 ± 1.03 | 0.13 ± 0.02 | 9.72 ± 0.73 | 45.1 ± 6.80 | 17.6 ± 2.70     | 24.2 ± 2.70 | 26.8 ± 8.80 | 47.2 ± 2.40 |
| Regional baseline <sup>a</sup> | 25          | -           | 19          | 95          | 32              | 35          | 38          | 76          |
| EPA GRL <sup>b</sup>           | -           | 3.41        | 1.80        | 11.4        | 34.1            | 22.7        | -           | 34.1        |

**Table 4** continued

| Element                             | As  | Cd  | Co  | Cr     | Cu     | Ni     | Pb   | Zn     |
|-------------------------------------|-----|-----|-----|--------|--------|--------|------|--------|
| Sample                              | Use |     |     |        |        |        |      |        |
| <i>Regulatory level<sup>c</sup></i> |     |     |     |        |        |        |      |        |
| Industrial                          | 40  | 750 | 250 | 10,000 | 10,000 | 10,000 | 2750 | 10,000 |
| Urban                               | 36  | 75  | 25  | 10,000 | 3130   | 1530   | 275  | 10,000 |
| Other uses                          | 36  | 25  | 24  | 10,000 | 595    | 1530   | 275  | 10,000 |

The elements that exceed the regulatory levels in some sample have been represented in bold

All values are expressed in mg kg<sup>-1</sup>/Bkg: Background ± standard deviation (Gaillén et al. 2012)/Pseudototal = median concentration

<sup>a</sup>Areas, with other users assigned, where recreational areas ("greenway", parks, garden) have been enabled in recent time

<sup>a</sup>Galán et al. (2008)

<sup>b</sup>USEPA (2002)

<sup>c</sup>Junta de Andalucía (2015)

Los resultados trazados (Fig. 2) de estos cálculos corresponden al valor medio (50% de los diagramas de cuadro de Tukey). El rango de variación ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) de las PTEs extraídos del potencial IBVA fue: As (2.1–697), Cd (0.14–15.1), Co (1.70–86.1), Cr (1.44–78.4), Cu (57.9–9321), Ni (1.30–24.2), Pb (21.9–1500) y Zn (26.1–2241  $\text{mg kg}^{-1}$ ). Las desviaciones estándar de As, Cu, Pb y Zn mostraron valores muy altos que denotan estos elementos con el mayor grado de dispersión en contraste con Cd y Ni. Basándose en %IVBA, los elementos se pueden ordenar en orden descendente de la siguiente manera: Cd (65%) > Zn (54%) > Pb (46%) > Co (38%) = As (38%) = Cu (34%) > Cr (26%) > Ni (20%). El %IVBA siempre fue superior al %EF calculado (Fig. 2), superior a las dos primeras fases (F1 + F2) de la SEP para Ni, Cu, Pb y Zn y, aún más, superior a %MF (F1 + F2 + F3) en el caso de As, Cd, Co y Cr. Algunos autores (Poggio et al. 2009; Okorie et al. 2011; Sialelli et al. 2010, 2011) apoyaron con éxito la existencia de una buena correlación lineal ( $R^2$ ) entre el contenido pseudototal y la fracción bioaccesible, que ofrece la posibilidad de utilizar el contenido pseudototal como un indicador estadísticamente confiable para predecir el BAC. Sin embargo, según un estudio de bioaccesibilidad de metales en polvo doméstico reportado por Turner (2011), este parámetro podría verse influenciado en gran medida por cambios en las condiciones fisicoquímicas durante la extracción in vitro. En nuestro trabajo, una buena correlación (como vemos para el As y Cu en la Fig. 3) se encontró entre el contenido pseudototal y el IVBA.

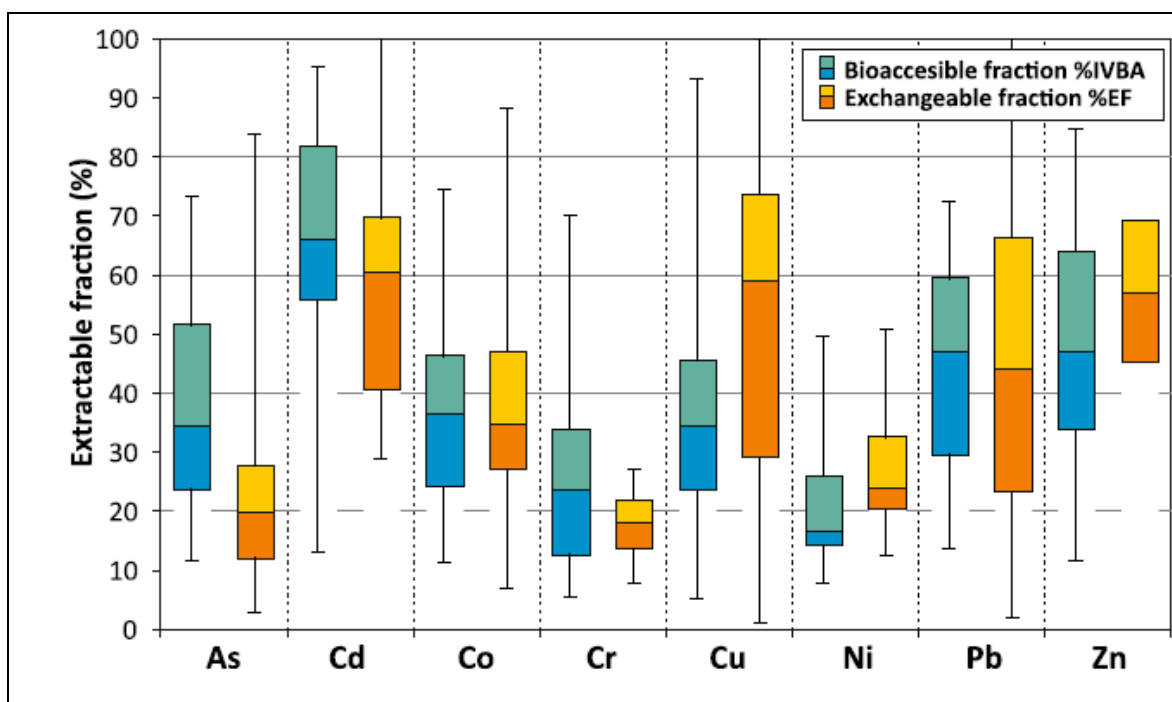
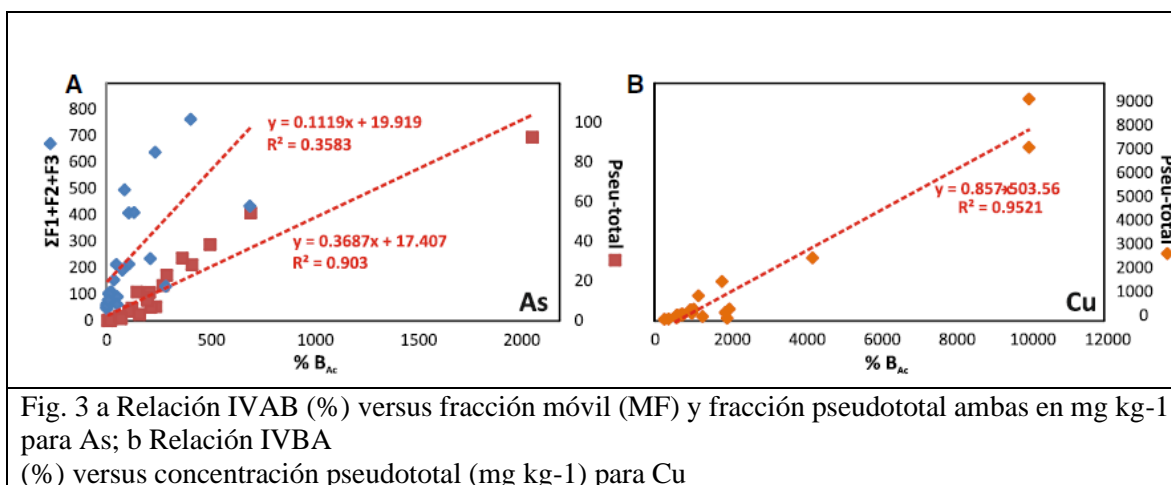


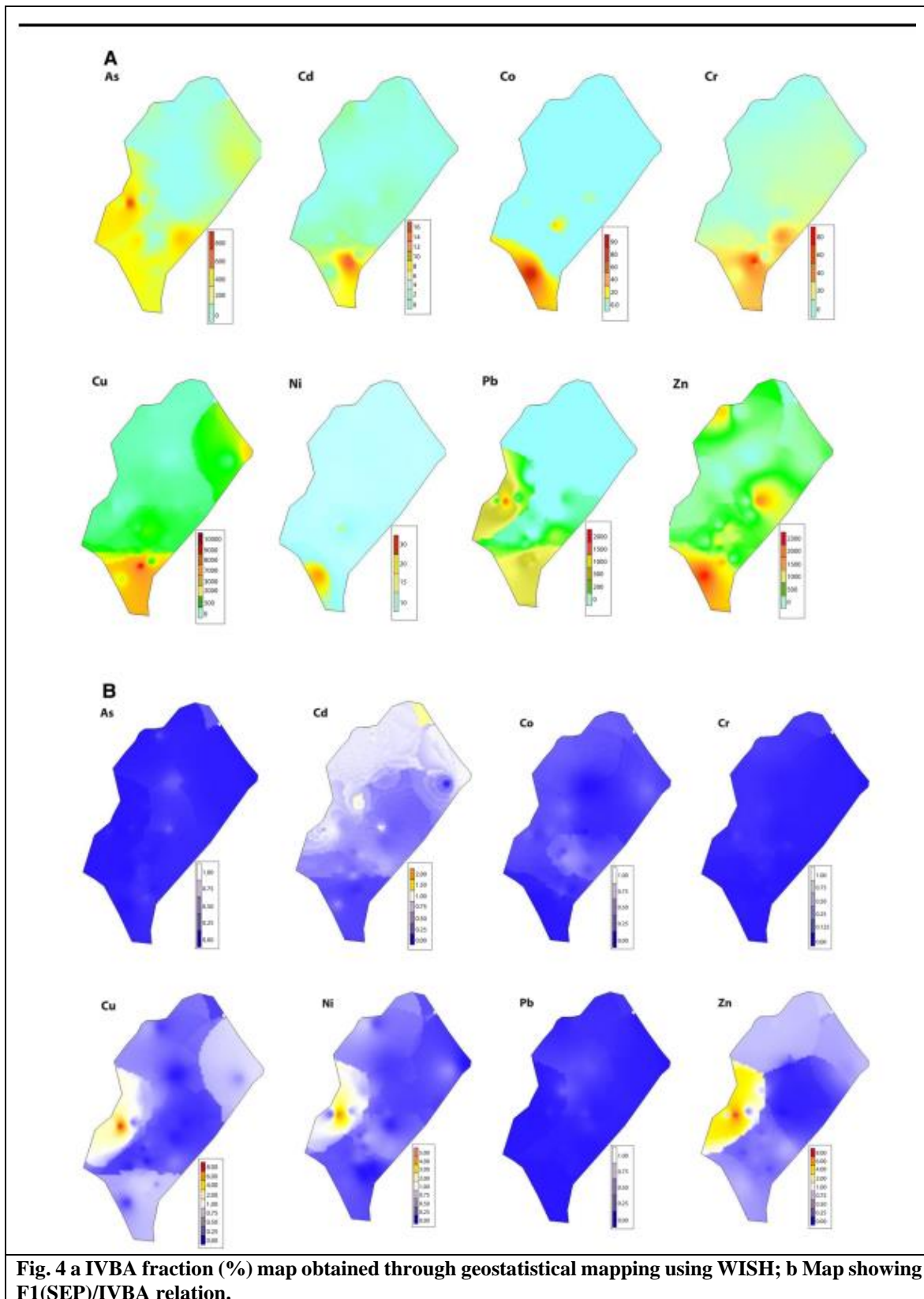
Fig. 2 Diagramas de caja de IVAB y EF (ambos en %) de Suelos del municipio de Huelva, mostrando mínimo, máximo, primer cuartil (Q1), mediana y tercera cuartil (Q3)



### 3.3 Distribución espacial y marco geológico-antrópico relacionado

Los resultados de la digestión in vitro trazadas por WISH se muestran en la Fig. 4. El sur del municipio de Huelva se ha determinado como la zona con mayor riesgo para la salud humana, correspondiente geológicamente a las marismas (materiales cuaternarios). Las áreas circundantes del río Odiel presentan el BAC más alto de Pb y As, probablemente derivado de la antigua industria minera descrita en Guillén et al. (2011). Los materiales primarios se transportaban desde el FPI para ser procesados en el complejo industrial "Punta del Sebo", y por lo tanto ocasionalmente durante el proceso de transporte podrían producirse liberaciones incontroladas. Cd, Co, Cr, Cu, Ni y Zn están claramente relacionados con el Complejo Industrial Punta del Sebo. También se detectaron altos niveles de IVBA de Zn en los complejos industriales de "Tejar-Colmenilla" y "El Rincón". Del mismo modo, Cu también se detectó en el Complejo Industrial Tartessos (Fig. 4a). De hecho, los estudios más recientes sobre evaluaciones de riesgos ambientales sugieren la existencia de un alto riesgo ecológico en la zona, que disminuye de los polígonos industriales circundantes a la ciudad (Guillén et al. 2011; Fernández-Caliani 2012).

Varios autores (Perin et al. 1985; Delgado et al. 2011) han utilizado F1 como un enfoque para una aproximación potencialmente de la fracción "bio"-disponible. La Figura 4b muestra que el cociente F1/IVBA muestra valores por debajo de la unidad en el área de estudio para todos los elementos, excepto en el antiguo puerto mineral para Cu, Ni y Zn, lo que sugiere una mayor capacidad de extracción por el BCR-F1 (ocho veces más alto para Cu y Zn). Esto podría deberse a la presencia de desechos sólidos de los sulfuros polimetálicos explotados en el FPI, previamente reportados por Guillén et al. (2012) que llegaron al puerto minero, y fueron utilizados con frecuencia como lecho de lastre para las vías del tren. Asimismo, la ubicación de la ciudad de Huelva en la confluencia de los ríos Tinto y Odiel, uno de los sistemas fluviales más contaminados del mundo que recibe mayores flujos metálicos asociados a la actividad minera (Nieto et al. 2007), ha llevado a la contaminación de los sedimentos estuarinos (es decir, López-González et al. 2006).



Preliminarmente, se podría suponer que los suelos de esta zona presentan minerales ricos en Cu, Ni y Zn. Sin embargo, como se ha informado previamente, los valores más altos de IVBA de As y Pb se obtuvieron en esta ubicación, lo que indica que el enfoque tradicional de EF% a BAC% podría conducir a interpretaciones falsas y subestimar el riesgo asociado, mientras que, a la sobreestimación del riesgo asociado de Cu, Ni y Zn, que mostró un mayor EF% en los sitios. Por otro lado, es evidente que Cr, Ni, Co y Zn mostraron mejores correlaciones medias entre EF% y IVBA% que el resto de los elementos analizados. Específicamente, estos elementos mostraron una clara correlación espacial con la unidad margas azules (Guillén et al. 2012), representando principalmente los insumos litológicos del suelo y la erosión de las cuencas en el Suroeste de la Península Ibérica (López-González et al. 2006; Delgado et al. 2012).

### 3.4 Biodisponibilidad Relativa Ajustada

Las ecuaciones utilizadas para determinar las dosis diarias crónicas asumen 100% biodisponibilidad del contaminante ingerido por el suelo, pero las condiciones del suelo como el pH, la textura y la materia orgánica, definen la especiación del metal y, por lo tanto, su biodisponibilidad (Harichandan et al. 2013; 2017). Por lo tanto, para reducir la incertidumbre en la evaluación cuantitativa del riesgo, la bioaccesibilidad específica del sitio estimada a partir de la extracción gástrica se ha incorporado en nuestro análisis de riesgo, ya que podría considerarse como la fracción de las PTEs a las que un individuo está expuesto a la ingestión del suelo (Fernández-Caliani et al. 2019). Esta fracción, según estudios recientes (Caboche 2009; Roussel et al. 2010; Pelfrene et al. 2011), se puede utilizar para predecir la biodisponibilidad relativa (RBA) a partir de mediciones de IVBA aplicando un modelo de correlación lineal in vivo-in vitro. La biodisponibilidad específica del sitio de las PTEs potenciales se predijo de acuerdo con las siguientes ecuaciones y los resultados se pueden ver en la tabla S1.

$$IVBA_{As}(\%) = 1.00 * RBA - 0.01 \quad (11)$$

$$R^2 = 0.98 \text{ (Caboche 2009)}$$

$$IVBA_{Pb}(\%) = 1.10 * RBA + 1.86 \quad R^2 = 0.93$$

$$\text{(Caboche 2009)} \quad (12)$$

Estos valores de RBA ajustados se incorporaron con el fin de reducir la incertidumbre en el análisis del riesgo de cáncer de los posibles efectos cancerígenos de As y Pb, y así se ajustó el riesgo de cáncer ( $CR_{adjusted}$ ) siguiendo el procedimiento descrito por Fernández-Caliani et al. (2019) si RBA es el factor de ajuste de biodisponibilidad relativa previsto (sin unidad):

$$CR_{adjusted} = CDD \times SF \times RBA \quad (13)$$

Del mismo modo, los efectos no cancerígenos de las posibles PTEs que evolucionan en nuestro análisis se han corregido ajustando el cociente de peligro (HQ) de la siguiente manera:

$$HQ_{\text{adjusted}} = \frac{CDD}{RfD} \times RBA \quad (14)$$

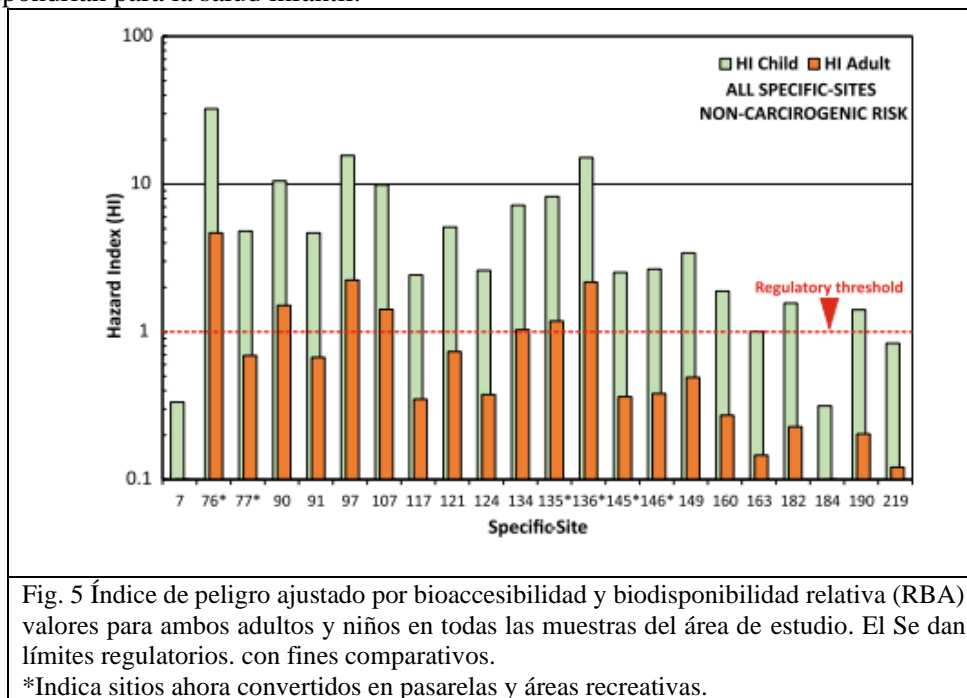
Para continuar con el mismo procedimiento, considerando la exposición no cancerígena del suelo como la suma de varias EPT (Eq. 8), cuando el ajuste individual de HQi por RBA no es posible, el valor predeterminado (100% biodisponibilidad o IVBA%) se utilizó para corregir la concentración pseudototal estimando el potencial riesgo para la salud de los suelos.

### 3.5 Evaluación de la exposición humana y riesgos para la salud

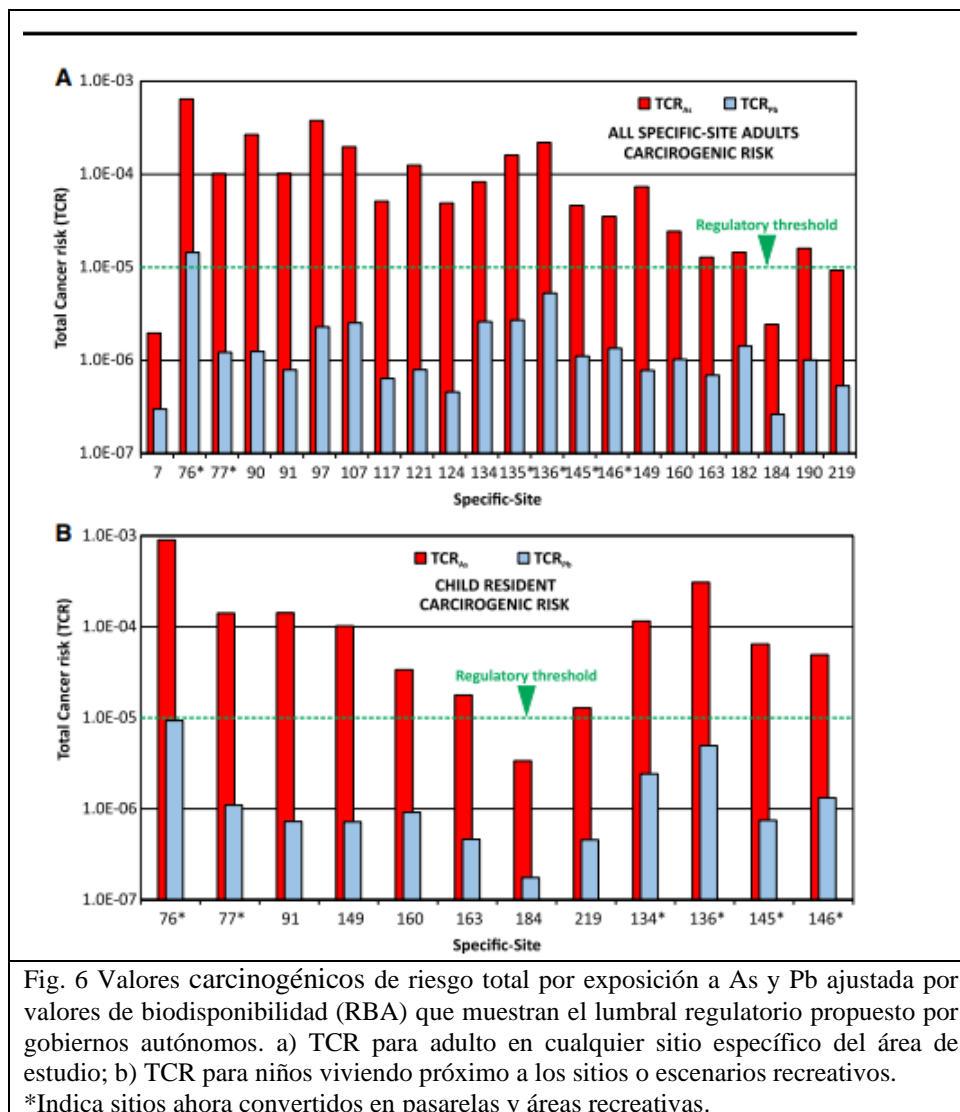
La exposición humana a contaminantes metálicos en los suelos urbanos puede ocurrir a través de la ingestión, el contacto dérmico y la inhalación. En este contexto, la ingestión accidental del suelo es a menudo la vía de riesgo más importante (Ng et al. 2015; Darko et al. 2017). Dado que la zona residencial seleccionada ofrece un espacio muy limitado para el desarrollo de jardines, la ingestión de productos de cosecha propia no se considera para este sitio (Asante-Duah 2012). Teniendo en cuenta que principalmente las familias que viven en el área urbana y periurbana de Huelva incluyen tanto a adultos como a niños, la evaluación del riesgo se llevó a cabo por separado para As, Co, Cu y Pb. Entre la población, los niños son considerados los receptores más sensibles debido a la mayor tendencia al contacto mano a boca, lo que puede facilitar la ingestión incidental del suelo (Basta y Juhasz 2014). Por lo tanto, en las zonas residenciales o recreativas, la evaluación del riesgo se determinó tanto para adultos como para niños, pero en otros sitios (incluido el sector industrial) el estudio de riesgo sólo se aplicó a adultos. El HI calculado y el TCR que incorporaron el ajuste de bioaccesibilidad se indican en los cuadros S2 y S3 para adultos y niños, respectivamente. Dado que las concentraciones de Cd, Cr, Ni y Zn en las muestras de suelo estaban por debajo del GRL aplicable establecido por el gobierno autónomo, y que las concentraciones en la mayoría de los extractos de IVBA eran en general bajas, el riesgo asociado con la exposición accidental de suelos contaminados con esos elementos se consideró bastante bajo y, por lo tanto, se excluyó de la caracterización del riesgo. De hecho, Co fue estudiado desde que superó el GRL en las muestras 76, 91, 107, 136, 163, 182 y 184, pero no contribuyeron significativamente al riesgo total no cancerígeno de estos sitios (datos complementarios), que oscilaban entre tres y cuatro órdenes de magnitud por debajo del límite propuesto por la normativa.

Según estas tres posibles exposiciones de vías, el orden de los cocientes de peligro (HQ) para los metales analizados fue As >Pb [Cu > Co, mostrando As y Pb entre uno y tres órdenes de magnitud sobre Cu y Co, respectivamente (Tablas S2 y S3, datos complementarios). Por lo tanto, para las vías de exposición incidental al suelo in situ As y Pb fueron los principales contribuyentes a los riesgos globales, como otros estudios recientes de evaluación del riesgo del suelo han destacado (es decir, Darko et al. 2017; Fernández-Caliani et al. 2019). Asimismo, un estudio realizado en suelo industrial en zonas periurbanas de Huelva, concluyó que los principales contaminantes son As y Pb (Fernández-Caliani 2012). De hecho, el índice total de peligros no cancerígenos (HI), que varió en gran medida en los sitios de muestra, osciló entre 0,04 (muestra 43) y 4,67 (muestra 76\*) para adultos, con un valor medio inferior al valor umbral. Sin embargo, el análisis de la HI individual para el sitio

específico (Fig. 5), el límite de riesgo se superó en las muestras industriales (97, 134), áreas urbanas/recreativas (76\*, 135\* y 136\*) y en menor medida en las zonas periurbanas con otros usos del suelo (muestras 90, 107). El HI varió entre 0,31 (muestra 184) y 32,3 (muestra 76\*) para niños, con una media de 6,11, superando el nivel aceptable para prácticamente todas las muestras. Se encontraron valores extremadamente altos (alrededor de 10) en los sitios destinados a zonas recreativas que rodean la ciudad de Huelva (76\*, 135\* y 136\*) revelando el efecto adverso que las PTEs supondrían para la salud infantil.



El TCR para adultos varió entre  $6.43E-05$  y  $1.97E-06$  para As y entre  $1.45E-05$  y  $2.67E-07$  para Pb, con valores medios de  $1.19E-04$  y  $1.98E-06$ , respectivamente, mientras que el de los niños oscilaba entre  $8.97E-04$  y  $2.74E-06$  para As y entre  $9.36E-06$  y  $1.76E-07$  para Pb, con valores medios de  $1.66E-04$  y  $1.55E-06$ , respectivamente. Por lo tanto, los riesgos medios de cáncer en los suelos estudiados resultaron inaceptables para As e insignificantes para Pb basado en la normativa reguladora. En detalle, los  $TCR_{As}$  de adultos sobrepasaron los valores umbrales en todas las muestras excepto en los sitios 7, 184 y 219 (Fig. 6a), mostrando el valor extremadamente alto asociado con el antiguo puerto mineral (Guillén et al. 2012) en la muestra 76\*. Por el contrario, el  $TRC_{Pb}$  sólo superó el límite en esta muestra. Para evaluar un escenario realista, el TCR para niños sólo se ha descrito para las muestras incluidas en la Fig. 6b, ya que una probabilidad en los niños de desarrollar cáncer en la vida por exposición oral incidental en áreas industriales y/o de uso del suelo debe ser extremadamente baja. No obstante, como puede suponer riesgos para la salud de los niños que viven y juegan en cualquier suelo situado en las zonas recreativas urbanas o periurbanas (Fig. 6b), lo que implica una preocupación según este modelo de evaluación. En este contexto, el riesgo para Pb estaba por debajo del límite en todas las muestras.



Cabe señalar que, si los cocientes de peligro y los riesgos carcinogénico se determinan utilizando el contenido total de metales sin ajuste, se sobreestimarían los valores resultantes tanto para los niños como para los receptores adultos. De hecho, nuestros datos mostraron valores de  $TRC_{Pb}$  dos veces más altos que el nivel aceptable y los  $TRC_{As}$  tres veces más altos, mientras que HI osciló alrededor de 3,5 veces más alto que HI ajustado para As, Co, Cu y Pb. Estos datos ponen de relieve la importancia del uso de la bioaccesibilidad para la caracterización del riesgo (Darko et al. 2017; Fernández-Caliani et al. 2019). En general, los cocientes de peligro y los datos de riesgo carcinogénico total indicaron que los niños son más vulnerables a los contaminantes que los adultos, como se describió en otros estudios sobre el riesgo humano en suelos urbanos (Darko et al. 2017; Adimalla 2019). Además, el suelo reportado que exceda el umbral reglamentario debe clasificarse como contaminado y, por lo tanto, debe ser descontaminado para evitar la exposición al riesgo humano.

#### 4. Conclusiones

El análisis espacial de WISH ha revelado que se pueden encontrar diferencias significativas entre la fracción intercambiable (F1-SEP) y la de IVBA, que podría conducir a interpretaciones falsas y subestimar el riesgo para As y Pb, pero sobre estimar el riesgo para otros PTEs como Cu, Ni y Zn, cuando el enfoque tradicional para determinar la fracción de BAC se aplica en los análisis de riesgo. Estos resultados confirman que el riesgo potencial de PTEs en los suelos para la salud humana no debe evaluarse exclusivamente en función de su concentración (total o parcial).

La concentración total de PTEs en todos los suelos urbanos y periurbanos del municipio de Huelva han superado el nivel reglamentario para declarar un suelo bajo análisis de riesgo en al menos un elemento, excepto en los sitios específicos 43 y 144.

Aunque la bioaccesibilidad en los suelos del área de estudio estaba en gran medida relacionada con sus concentraciones pseudototales, la bioaccesibilidad elemental era variable, con As y Pb con la mayor bioaccesibilidad, principalmente asociada con sitios donde se encontró una mayor concentración de PTEs. Sin embargo, el ajuste de la ingesta diaria utilizando datos de bioaccesibilidad/biodisponibilidad oral específicos del sitio proporcionó una estimación más precisa de los riesgos para la salud humana de la estimación de la exposición, reduciendo la incertidumbre probablemente derivada de las características del suelo.

Los resultados del análisis de riesgos basados en los criterios de la USEPA, después de la evaluación de la exposición ajustada por RBA, sugieren que la contribución de la vía de ingestión es mucho mayor que la inhalación y los contactos dérmicos en el municipio de Huelva para niños y adultos. Los valores del índice de peligro (HI) son superiores al límite recomendado (HI n.o 1) para niños y adultos. Como y Pb son los principales contribuyentes al riesgo general, lo que sugiere que estos metales tienen un riesgo inaceptable no cancerígeno para los residentes. TCR (riesgo carcinogénico total) supera el umbral reglamentario ( $1E-05$ ) en numerosos sitios específicos, tanto para adultos como para niños, lo que muestra un riesgo extremadamente en el sitio 76 (áreas verdes recreativas periurbanas).

Por último, los cocientes de peligro y los datos de riesgo carcinogénico total indicaron que los niños son más vulnerables a los contaminantes en las zonas urbanas y periurbanas, de los cuales, las áreas recreativas que rodean la ciudad planteaban un riesgo más elevado. Además, el suelo notificado que supere el umbral reglamentario debe clasificarse como contaminado y, por lo tanto, aplicar los métodos correctos para prevenir la exposición al riesgo humano, concentrando las estrategias de mitigación para reducir principalmente la concentración como a límites aceptables.

**Reconocimientos** Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio Español de Educación y Ciencia a través del proyecto CGL2010-21956-C02-02. M.T. Guillen fue apoyado financieramente por la Secretaria Nacional de Ciencia Innovación y Tecnología (Senacyt) y el Instituto Nacional para la Formación de Recursos Humanos (Ifarhu).



## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abreu, M. M., Matias, M. J., Magalhães, M. C. F., & Basto, M. J. (2008). Impacts on water, soil and plants from the abandoned Miguel Vacas copper mine, Portugal. *Journal of Geochemical Exploration*, 96(2-3), 161-170.
- Abreu, M.M., Tavares, M., Vairinho, M.M, Joaquín, C., Quental, L. (2004), Geoquímica comparada dos polos da área de Sao Domingos, Alentejo: fundo geoquímico versus zona de exploração. *Revista de Ciências Agrarias* 27 (1), 301-313.
- Albanese, S., De Vivo, B., Lima, A., & Cicchella, D. (2007). Geochemical background and baseline values of toxic elements in stream sediments of Campania region (Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, 93(1), 21-34.
- Alloway, B. J. (1995). The Mobilization of Trace Elements in Soils. En: *Contaminated Soils*. 3<sup>rd</sup> International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements. Edit. INRA, Paris, 525 pp.
- Alloway, B. J. (1995). *Heavy metals in soils.*, (Blackie Academic and Professional: London). *Heavy Metals in Soils*. Blackie Academic and Professional, London.
- Backe, C., Cousins, I. T., & Larsson, P. (2004). PCB in soils and estimated soil-air exchange fluxes of selected PCB congeners in the south of Sweden. *Environmental Pollution*, 128(1-2), 59-72.
- Baize, D., & Sterckeman, T. (2001). Of the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. *Science of the total environment*, 264(1-2), 127-139.
- Bech, J., & Bini, C. (2008). Trace elements in soils: baseline levels and imbalance. *Journal of Geochemical Exploration*, 96(2), VII-VIII.
- Bech, J., Tume, P., Sokolovska, M., Reverter, F., Sanchez, P., Longan, L., ... & Oliver, T. (2008). Pedogeochemical mapping of Cr, Ni, and Cu in soils of the Barcelona Province (Catalonia, Spain): relationships with soil physico-chemical characteristics. *Journal of Geochemical Exploration*, 96(2-3), 106-116.
- de Anta, R. C., Mosteiro, Y. Q., & Vázquez, F. M. (1999). Caracterización de materiales para la recuperación de suelos degradados. i. sedimentos biogénicos de las rías de Galicia. *Edafología*, 6(1), 47-58.
- Carrascoso, M.J. (2007) Evaluación de los contaminantes a la Ría de Huelva asociado al Polo Químico Onubense DEA, Universidad de Huelva 172 p.
- Cary, L., & Trolard, F. (2008). Metal mobility in the groundwater of a paddy field in Camargue (South eastern France). *Journal of Geochemical Exploration*, 96(2-3), 132-143.
- Castorina, F., & Masi, U. (2008). The Sr-isotope composition of soils: a case study from Muravera (SE Sardinia, Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, 96(2-3), 86-93.
- Chen, K., Jiao, J. J., Huang, J., & Huang, R. (2007). Multivariate statistical evaluation of trace elements in groundwater in a coastal area in Shenzhen, China. *Environmental Pollution*, 147(3), 771-780.
- Cicchella, D., De Vivo, B., & Lima, A. (2005). Background and baseline concentration values of elements harmful to human health in the volcanic soils of the metropolitan and provincial areas of Napoli (Italy). *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 5(1), 29-40.
- Cousins, I. T., Beck, A. J., & Jones, K. C. (1999). A review of the processes involved in the exchange of semi-volatile organic compounds (SVOC) across the air-soil interface. *Science of the Total Environment*, 228(1), 5-24.
- Daskalakis, K. D., & O'Connor, T. P. (1995). Normalization and elemental sediment contamination in the coastal United States. *Environmental science & technology*, 29(2), 470-477.
- De Vivo, B., Lima, A., Albanese, S., Cicchella, D., (2003) *Atlante Geochimico-Ambientale della Regione Campania*. De Frede Editore, Napoli. 214 pp
- Delgado, J., (2007) *Calidad Ambiental de los sedimentos del estuario de Guadiana DEA*, Universidad de Huelva 114 p.

Doong, R. A., Lee, S. H., Lee, C. C., Sun, Y. C., & Wu, S. C. (2008). Characterization and composition of heavy metals and persistent organic pollutants in water and estuarine sediments from Gao-ping River, Taiwan. *Marine pollution bulletin*, 57(6-12), 846-857.

Galán, E., Fernández-Caliani, J. C., González, I., Aparicio, P., & Romero, A. (2008). Influence of geological setting on geochemical baselines of trace elements in soils. Application to soils of South-West Spain. *Journal of Geochemical Exploration*, 98(3), 89-106.

Galán, E., Fernández-Caliani, J. C., González, I., Aparicio, P., & Romero, A. (2008). Influence of geological setting on geochemical baselines of trace elements in soils. Application to soils of South-West Spain. *Journal of Geochemical Exploration*, 98(3), 89-106.

Giussani, B., Monticelli, D., Gambillara, R., Pozzi, A., & Dossi, C. (2008). Three-way principal component analysis of chemical data from Lake Como watershed. *Microchemical Journal*, 88(2), 160-166.

López-González, N., Borrego, J., Morales, J. A., Carro, B., & Lozano-Soria, O. (2006). Metal fractionation in oxic sediments of an estuary affected by acid mine drainage (south-western Spain). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 68(1-2), 297-304.

Hippelein, M., & McLachlan, M. S. (2000). Soil/air partitioning of semivolatile organic compounds. 2. Influence of temperature and relative humidity. *Environmental Science & Technology*, 34(16), 3521-3526.

Instituto Geológico, & Minero de España. (1972). Mapa geológico de España (Vol. 107). Servicio de Publicaciones, Ministerio de Industria CSG.

Iriarte, A., Bouza, P., Torres, M. S., Aguilar, J., & Sierra, M. (2007). Contaminación por metales pesados y arsénico en los suelos de la Ría de Huelva. In *Tendencias actuales de la ciencia del suelo* (pp. 148-154). Universidad de Sevilla.

Jamali, M. K., Kazi, T. G., Arain, M. B., Afridi, H. I., Jalbani, N., Sarfraz, R. A., & Baig, J. A. (2008). A multivariate study: Variation in uptake of trace and toxic elements by various varieties of *Sorghum bicolor* L. *Journal of Hazardous Materials*, 158(2-3), 644-651.

Jolliffe, I. T. (2002). *Principal component analysis for special types of data* (pp. 338-372). Springer New York.

Junta de Andalucía, 2004. Estudio de Elementos traza en suelos de Andalucía. Conserjería del Medio Ambiente. Versión electrónica <http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/web/>

Jury, W. A., Winer, A. M., Spencer, W. F., & Focht, D. D. (1987). Transport and transformations of organic chemicals in the soil-air-water ecosystem. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology: Continuation of Residue Reviews*, 119-164.

Kaiser, H. F. (1958). The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis. *Psychometrika*, 23(3), 187-200.

Cary, L., & Trolard, F. (2008). Metal mobility in the groundwater of a paddy field in Camargue (South eastern France). *Journal of Geochemical Exploration*, 96(2-3), 132-143.

Lasheras, E., Sánchez-Carpintero, I., Garrigo, J., Elustondo, D. (2006). Geochemical inheritance of soils that develop from volcanic rocks (Navarra, Western Pyrenees). *Geoderma*, 135, 38-48.

Li, X., Poon, C. S., & Liu, P. S. (2001). Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong. *Applied geochemistry*, 16(11-12), 1361-1368.

Lima, A., (2008). Evaluation of geochemical background at regional and local scales by fractal filtering technique: case studies in selected Italian areas. In *Environmental geochemistry* (pp. 115-132). Elsevier.

Lima, A., Plant, J. A., De Vivo, B., Tarvainen, T., Albanese, S., & Cicchella, D. (2008). Interpolation methods for geochemical maps: a comparative study using arsenic data from European stream waters. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 8(1), 41-48.

Liu, W. H., Zhao, J. Z., Ouyang, Z. Y., Söderlund, L., & Liu, G. H. (2005). Impacts of sewage irrigation on heavy metal distribution and contamination in Beijing, China. *Environment international*, 31(6), 805-812.

- Lock, I., Zeeuw, de H. (2000). Mitigación y riesgos para la salud asociados con la agricultura urbana y periurbana en la agenda política “FAO y ETC-RUAF [www.RUAF.orgwebsite](http://www.RUAF.orgwebsite)
- Lozano, A., Borrego, J., López-González, N., & Carro, B. (2005). Características geoquímicas y factores de enriquecimiento (FE) de los sedimentos estuarinos de la costa de Huelva (SW España). *Geogaceta*, 38, 147-150.
- Martínez-Sánchez, M. J., Navarro, M. C., Pérez-Sirvent, C., Marimón, J., Vidal, J., García-Lorenzo, M. L., & Bech, J. (2008). Assessment of the mobility of metals in a mining-impacted coastal area (Spain, Western Mediterranean). *Journal of Geochemical Exploration*, 96(2-3), 171-182.
- Matschullat, J., Ottenstein, R., & Reimann, C. (2000). Geochemical background—can we calculate it?. *Environmental geology*, 39, 990-1000.
- Morillo, J., Usero, J., & Rojas, R. (2008). Fractionation of metals and As in sediments from a biosphere reserve (Odiel salt marshes) affected by acidic mine drainage. *Environmental monitoring and assessment*, 139, 329-337.
- Morrison, D. (1967). *Multivariate statistical methods*, Mc Graw-Hill. New York
- Muller, J., Kylander, M., Martinez-Cortizas, A., Wüst, R. A., Weiss, D., Blake, K., ... & Garcia-Sanchez, R. (2008). The use of principle component analyses in characterising trace and major elemental distribution in a 55 kyr peat deposit in tropical Australia: implications to paleoclimate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(2), 449-463.
- Palumbo, B., Angelone, M., Bellanca, A., Dazzi, C., Hauser, S., Neri, R., & Wilson, J. (2000). Influence of inheritance and pedogenesis on heavy metal distribution in soils of Sicily, Italy. *Geoderma*, 95(3-4), 247-266.
- Plant, J., Smith, D., Smith, B., & Williams, L. (2001). Environmental geochemistry at the global scale. *Applied geochemistry*, 16(11-12), 1291-1308.
- Querol, X., Alastuey, A., de la Rosa, J., Sánchez-de-la-Campa, A., Plana, F., & Ruiz, C. R. (2002). Source apportionment analysis of atmospheric particulates in an industrialised urban site in southwestern Spain. *Atmospheric Environment*, 36(19), 3113-3125.
- Ramos, J.L. (Ed.) (2007). *Diagnóstico de la calidad ambiental de la Ría de Huelva*. Serv. Publicaciones, Consejería de Medio Ambiente, Junta de Andalucía.
- REAL DECRETO 9/2005. Real Decreto por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. *Boletín Oficial del Estado*, nº15 1833-1844.
- Reimann, C., & De Caritat, P. (2012). *Chemical elements in the environment: factsheets for the geochemist and environmental scientist*. Springer Science & Business Media.
- Reimann, C., & De Caritat, P. (2005). Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Science of the total environment*, 337(1-3), 91-107.
- Roca, N., Pazos, M. S., & Bech, J. (2008). The relationship between WRB soil units and heavy metals content in soils of Catamarca (Argentina). *Journal of Geochemical Exploration*, 96(2-3), 77-85.
- Salminen, R. (Ed.), 2005. *Geochemical Atlas of Europe. Part 1: Background Information, Methodology and Maps*. Geological Survey of Finland. Version electronica <http://www.gtk.fi/publ/foregsatlas>.
- Salminen, R., & Gregorauskien, V. (2000). Considerations regarding the definition of a geochemical baseline of elements in the surficial materials in areas differing in basic geology. *Applied Geochemistry*, 15(5), 647-653.
- Salminen, R., & Tarvainen, T. (1997). The problem of defining geochemical baselines. A case study of selected elements and geological materials in Finland. *Journal of geochemical exploration*, 60(1), 91-98.
- Salminen, R., Batista, M. J., Bidovec, M., Demetriades, A., De Vivo, B., De Vos, W., ... & Tarvainen, T. (2005). *FOREGS geochemical atlas of Europe part 1. Background Information, Methodology and Maps*. Geological Survey of Finland, Espoo.

Sanchez-Camazano, M., Sanchez-Martin, M. J., & Lorenzo, L. F. (1994). Lead and cadmium in soils and vegetables from urban gardens of Salamanca (Spain). *Science of the total environment*, 146, 163-168.

Seoáñez, C. M. (1999). Reacción del suelo ante los metales pesados. *Contaminación del suelo: Estudios, tratamiento y gestión*. 1ª. Edición. Ediciones Mundi-Prensa. México, 169-181.

Tume, P., Bech, J., Tume, L., Bech, J., Reverter, F., Longan, L., & Cendoya, P. (2008). Concentrations and distributions of Ba, Cr, Sr, V, Al, and Fe in Torrelles soil profiles (Catalonia, Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 96(2-3), 94-105.

Vega, F. A., Covelo, E. F., & Andrade, M. L. (2008). Impact of industrial and urban waste on the heavy metal content of salt marsh soils in the southwest of the province of Pontevedra (Galicia, Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 96(2-3), 148-160.

Walker, C. H., Hopkin, S.P., Sibly, R.M., Peakall, D.B. *Principles of Ecotoxicology*, Taylor and Francis Ltd., London (1996)

Zhang, C., Wu, L., Luo, Y., Zhang, H., & Christie, P. (2008). Identifying sources of soil inorganic pollutants on a regional scale using a multivariate statistical approach: role of pollutant migration and soil physicochemical properties. *Environmental Pollution*, 151(3), 470-476.

## CONCLUSIONES GENERALES

La ciudad de Huelva concentra actualmente algunos de los polígonos industriales más grandes e importantes de España con una actividad industrial muy importante (Polo Químico, Refinería de Petróleo, Industria de Celulosa, Puerto de Huelva y otros de menor envergadura, que en su conjunto generan una gran cantidad de contaminantes (producción de ánodos de cobre, ácido sulfúrico, lodos electrolíticos y abrasivos, desechos residuales, producción de energía a partir de combustibles fósiles, agroquímicos, detergentes, alimentación animal, abonos agrícolas, producción de pasta de celulosa entre otros).

Esta situación ha provocado la presencia de muchos metales potencialmente tóxicos con efectos nocivos para la salud humana y el equilibrio de los ecosistemas.

Adicionalmente en Huelva se presenta una intensa actividad agrícola en el sector norte que contribuye a la generación de contaminantes presentes en las formulaciones químicas y que afectan al entorno.

El Término municipal de Huelva se desarrolla entre los Ríos Tinto y Odiel, los cuales son portadores de una elevada carga de metales: Fe, Cu, Zn, Pb, Cd, Mn, As, etc. y sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) procedentes de los depósitos de sulfuros de la Faja Pirítica Ibérica, FPI.

La primera parte de esta tesis se enfocó en el estudio sistemático de 150 muestras de suelo superficial para elementos mayores y traza mediante ICP-MS con el propósito de determinar los valores de background de la zona estudiada, imprescindible para el reconocimiento de las potenciales anomalías mediante la aplicación de una Técnica geoestadística que utiliza un software combinado (GIS-GeoDAS) con el propósito de diseñar los mapas geoquímicos de los elementos estudiados que permitieran encontrar las posibles fuentes de contaminación y relacionarlas con la litología de los suelos de la zona estudiada.

Los resultados fueron publicados en el artículo: **Environmental geochemical mapping of Huelva municipality soils (SW Spain) as a tool to determine background and baseline values** (Journal of Geochemical Exploration 109 (2011) 59–69). Las conclusiones de este trabajo fueron:

- Los valores de fondo establecidos en el área de estudio son similares a otros estudios de estimación de antecedentes en el área. La principal diferencia se ha encontrado en los valores de concentración de Co, Cr y Ni.

- El análisis estadístico a través del análisis de factores ha facilitado la interpretación espacial de los datos, a través de dos componentes principales: Factor 1 (Sb, Bi, Pb, Zn, As, Cu, Hg, Au, Ag, Cd, Se, S, Tl, Mo, Sn, P, U, Ti, Fe, Co, Na) es la asociación de elementos que refleja la influencia antropogénica, mientras que factor 2 (Al, Sc, Ga, Cr, Ni, V, Be, K, Th, Zr, Mg, La, Mn, Ba, Fe, Sr, Ca, Co, Rb) representan los elementos que indican la influencia geogénica.

- La interpolación multifractal IDW y el análisis espectral (S-A) utilizando el software GIS-GeoDAS también han permitido discriminar entre el origen de algunos elementos (Co, Cr y Ni) asociados con rocas parentales en la cuenca de drenaje de los ríos Tinto y Odiel y la fuente antropogénica de otros elementos peligrosos para la salud (As, Cu, Pb, Zn y otros) asociados al drenaje de minas ácidas y actividades industriales.

- Por lo tanto, esto ha permitido definir valores de fondo y línea base en el área investigada. Los suelos asociados con zonas donde las actividades antropogénicas son valores basales actuales distintivos con alto contenido de oligoelementos. Este mismo patrón se observa en aquellos suelos cercanos a llanuras aluviales y llanuras de barro debido a las contribuciones de los ríos Tinto y Odiel. El software gis-geodas de uso combinado ha demostrado ser una poderosa herramienta para determinar el contenido natural y/o antropogénico de los suelos de los elementos contaminantes en las zonas afectadas por varias fuentes antrópicas.

- Los niveles de concentración As, Cd, Cu, Hg, Pb y Zn presentes en el área de estudio superan claramente los límites establecidos en la legislación europea (CE, 1986 y valores de fondo en suelos europeos y lodos de aguas residuales, 2006), y podría esperarse que se presenten frecuentes efectos adversos para la salud. Por lo tanto, en el futuro deben realizarse estudios complementarios para identificar la especiación y biodisponibilidad de estos metales y determinar su toxicidad para la salud humana.

La segunda parte de esta tesis se centró en la aplicación del Método BCR modificado de tres etapas para evaluar la movilidad y persistencia de metales en 25 muestras de suelos representativas del área de estudio. Los resultados de la movilidad, basada en la sumatoria de las tres primeras fases del método se indican en orden decreciente:

Cu (82.01%) > Zn (71.14%) > Cd (68.35%) > Ni (50.44%) > Pb (36.39%) > Cr (29.22%) > As (18.82%).

La aplicación de técnicas multivariantes (*Análisis de Componentes Principales* y *Análisis de Clúster*) revelan los grados de asociación entre las variables (metales-metaloides). El ACP y CA sugieren que el área de estudio se ve influenciada por cuatro fuentes antropogénicas diferentes.

En este capítulo también se presenta los resultados de la aplicación del ***Índice de Riesgo Ambiental*** (RAC) los cuales revelan el alto riesgo que se presenta la contaminación de metales sobre las zonas de marismas. Los resultados obtenidos se publicaron en el segundo artículo de esta tesis: **Heavy metals fractionation and multivariate statistical techniques to evaluate the environmental risk in soils of Huelva Township (SW Iberian Peninsula)**. *Journal of Geochemical Exploration* 119–120 (2012) 32–43. Las principales conclusiones de este trabajo fueron:

- Este estudio ha demostrado que cuando se utiliza una combinación de análisis estadísticos multivariantes, datos de extracción secuencial y los índices de riesgo ecológico, se puede producir una evaluación eficaz de la calidad ambiental en las zonas afectadas por varias fuentes de contaminación antropogénica.

- El análisis del PCA sugiere tres grupos principales de elementos que se distinguen en función de sus diferentes fuentes: 1) As, Pb y Bi y relacionados con la carretera de tráfico, la combustión de combustibles fósiles y el uso agroquímico, 2) Cd, Cu y Zn probablemente relacionados con la planta metalúrgica industrial ubicada cerca de la ciudad de Huelva y 3) Elementos como Cr y Ni que reflejan las características de la roca. Se obtuvieron resultados similares con el análisis de CA.

- Debido a los altos porcentajes recuperados en la fracción móvil (F1+ F2+ F3) elementos como Cd, Cu, Pb y Zn pueden representar un riesgo ambiental potencial cuando las actividades humanas interfieren con las condiciones ambientales. El Cadmio presenta porcentajes significativos de recuperación en la fracción lábil (F1), así como el Cu y Zn. Por lo tanto, los resultados muestran que el Cd presenta un grave riesgo para la salud debido a su alta toxicidad y porque es bioacumulable en el organismo.

- El orden de movilidad de los metales pesados según este estudio en base al contenido no residual de los elementos es: Cu > Co > Zn > Cd > Ni > Pb > Cr > As

- En general, el análisis de riesgo ambiental de los oligoelementos estudiados presenta un riesgo ecológico muy alto en las llanuras aluviales del estuario de la Ría Tinto-Odiel, en donde las altas concentraciones metálicas son causadas tanto por los procesos DAM en la proximidad con la Faja Pirítica Ibérica, así como por las actividades industriales (Tejar-Colmenilla, Tartessos y el complejo industrial de Fortis). Adicionalmente, el área de estudio en el sector central tiene concentraciones metálicas que podrían estar relacionadas la actividad agrícola. Los bajos valores de riesgo ecológico se concentran en las zonas periurbanas (no industrializadas) del municipio, y coinciden con la unidad de las margas azules-grisáceas.

- En base a los valores de Cd obtenidos en este estudio, la ciudad de Huelva se presenta con un importante riesgo ecológico (Cd > 24, grado de contaminación muy alto) en las zonas limítrofes donde se concentran las actividades industriales y portuarias. Las zonas de Huelva que no se ven significativamente afectadas por contaminantes se encuentran principalmente situadas en la el transecto de la ciudad NE-SW que coincide con la zona recreativa muy importante de Huelva (Parque Moret).

La tercera y última parte de esta tesis presentan los resultados de la aplicación de una técnica *in vitro* de fluidos artificiales que recrean los procesos biológicos que permiten estimar las cantidades de PTEs biodisponibles.

La extracción *in vitro* se realizó con una solución de glicina 0.4M, la cual simula las condiciones fisiológicas que ocurren durante el proceso digestivo en el estómago para conocer el % de bioaccesibilidad

Esta técnica fue aplicada para la evaluación de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, y Zn arrojando los siguientes resultados en orden decreciente de bioaccesibilidad:

Cd (66%), > Pb (52%), > Zn (47%) > Co (36%) > As (34%) > Cu (32%) > Ni (16%) > Cr (15%).

Los resultados fueron publicados en el artículo: **Bioaccessibility and human exposure to metals in urban soils (Huelva, SW Spain): evaluation by *in vitro* gastric extraction.** Environ

Geochem Health <https://doi.org/10.1007/s10653-021-00814-4>. Las principales conclusiones de este trabajo fueron:

- El análisis espacial de WISH ha revelado que se pueden encontrar diferencias significativas entre la fracción intercambiable (F1-SEP) y la IVBA, lo que podría conducir a interpretaciones falsas y subestimar el riesgo de As y Pb, y sobreestimar el riesgo para otros PTEs como Cu, Ni y Zn, cuando el enfoque tradicional para determinar la fracción BAC se aplica en los análisis de riesgo. Estos resultados confirman que el riesgo potencial de PTEs en los suelos para la salud humana no debe evaluarse exclusivamente de acuerdo con su concentración (total o parcial).

- La concentración total de PTEs en todos los suelos urbanos y periurbanos del municipio de Huelva ha superado el nivel reglamentario para declarar un suelo bajo análisis de riesgo en al menos un elemento, excepto en los puntos específicos de muestreo 43 y 144.

- Aunque la bioaccesibilidad en los suelos del área de estudio estaba relacionada en gran medida con su concentración pseudototal, la bioaccesibilidad elemental de As y Pb fue muy variable, teniendo mayor bioaccesibilidad, principalmente asociada con aquellos sitios donde se encontró una mayor concentración de PTEs. Sin embargo, el ajuste de la ingesta diaria utilizando datos de bioaccesibilidad oral/biodisponibilidad específicos del sitio, proporcionó una estimación más precisa de los riesgos para la salud humana de la estimación a la exposición, reduciendo así la incertidumbre probablemente derivada de las características del suelo.

- Los resultados del Análisis de Riesgo basados en los criterios de la USEPA, tras la evaluación de la exposición ajustada a RBA, sugieren que la contribución por la vía de ingestión es mucho mayor que la inhalación y los contactos dérmicos en el municipio de Huelva para niños y adultos. Los valores del Índice de Peligros (HI) son superiores al límite recomendado ( $HI = 1$ ) para niños y adultos. El As y el Pb son los principales contribuyentes al riesgo en general, lo que sugiere que estos metales tienen un riesgo inaceptable no cancerígeno para los residentes. El TCR (Riesgo Cancerígeno Total) supera el umbral reglamentario ( $1E-05$ ) en numerosos sitios específicos tanto para adultos como niños, lo que significa un riesgo extremo en el sitio en el punto 76 (ubicado en el área recreativa verde periurbano de Huelva).

- Por último, los cocientes de peligro y los datos totales de riesgo cancerígeno indicaron que los niños son más vulnerables a los contaminantes en zonas urbanas y periurbanas, de las cuales, las áreas recreativas que rodean la ciudad representaban un riesgo más elevado. Adicionalmente, el suelo notificado que supere el umbral reglamentario debe clasificarse como contaminado y, por lo tanto, aplicar los métodos correctivos para prevenir la exposición al riesgo humano, concentrando estrategias de mitigación para reducir principalmente la concentración a límites aceptables.

## PUBLICACIONES

Artículos publicados en revistas internacionales JCR-SCI derivados de esta tesis

**Marco Tulio Guillén**, Joaquín Delgado, Stefano Albanese, José Miguel Nieto, Annamaria Lima, Benedetto De Vivo. Environmental geochemical mapping of Huelva municipality soils (SW Spain) as a tool to determine background and baseline values. *Journal of Geochemical Exploration* 109 (2011) 59–69.

**Marco Tulio Guillén**, Joaquín Delgado, Stefano Albanese, José Miguel Nieto, Annamaria Lima, Benedetto De Vivo. Heavy metals fractionation and multivariate statistical techniques to evaluate the environmental risk in soils of Huelva Township (SW Iberian Peninsula). *Journal of Geochemical Exploration* 119–120 (2012) 32–43

**Marco Tulio Guillén**, Joaquín Delgado, Alba Gómez-Arias, José Miguel Nieto-Liñan, Julio Castillo. Bioaccessibility and human exposure to metals in urban soils (Huelva, SW Spain): evaluation by in vitro gastric extraction. *Environ Geochem Health* <https://doi.org/10.1007/s10653-021-00814-4>.

Otras publicaciones internacionales JCR-SCI:

**Marco Tulio Guillén**, Cartografía Geoquímica Ambiental de la ciudad de Huelva (SW España).

Macla nº 11. Septiembre '09. Revista de la sociedad española de mineralogía.

**Guillén MT**, Delgado J, Nieto Liñán JM y Caraballo. Application of the modified-BCR sequential extraction procedure to the assessment of the anthropogenic pollution in contaminated soils from the city of Huelva (SW Spain). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74 (11) Suplemento** 362.

**Guillén Herrera MT**, Delgado J, Nieto Liñán JM, Albanese S, Lima A & De Vivo B. (2009) Cartografía geoquímica ambiental de suelos de la ciudad de Huelva (SO de España). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73 (13) Suplemento** 476.

Joaquín Delgado, **Marco Guillén**, José Miguel Nieto, Stefano Albanese, Annamaria Lima, and Benedetto De Vivo. Sources of pollution in the soils of the city of Huelva (SW of the Iberian Peninsula). *Geophysical Research Abstracts* Vol. 12, EGU2010-1254, 2010 EGU General Assembly 2010.