



Facultad de Farmacia

Departamento de Edafología

# ECOTOXICOLOGÍA DEL ARSÉNICO EN SUELOS DE LA COMUNIDAD DE MADRID

TRABAJO FIN DE GRADO

**Alumno:** Ismael Pérez Mínguez

**DNI:** 52897783-Z

**Tutor:** Miguel Ángel Casermeiro

Madrid, Junio 2015

## INDICE

1. RESUMEN .....	3
2. INTRODUCCION Y ANTECEDENTES.....	3
3. OBJETIVOS.....	4
4. METODOLOGIA.....	4
5. RESULTADOS .....	4
5.1. Arsénico en el ambiente .....	4
5.1.1    Fuentes de origen natural (fondo geoquímico).....	5
5.1.2    Fuentes antropogénicas de Arsénico .....	5
5.2. Compuestos de Arsénico .....	6
5.3. Suelos de la Comunidad de Madrid.....	7
5.4. Ciclo biogeoquímico del Arsénico .....	10
5.5. Movilidad y solubilidad de Arsénico en el suelo .....	11
5.5.1    El efecto del pH y Eh.....	12
5.5.2    El papel de la Fe, Al, óxidos de Mn y oxi-hidróxidos.....	13
5.5.3    Concentración de P y otros elementos en el suelo.....	14
5.5.4    El efecto de la arcilla y la materia orgánica.....	15
5.6. Origen de Arsénico en las aguas.....	15
5.7. Presencia del arsénico en las aguas .....	15
5.8. Interacción agua-suelo.....	17
5.9. Mecanismos de incorporación del arsénico a las aguas .....	17
5.10. Arsénico en aguas subterráneas de la Comunidad de Madrid .....	19
5.11. Ejemplos de contaminación por As en la Comunidad de Madrid .....	21
5.11.1    Mina de Bustarviejo .....	21
5.11.2    Mina de Wolframio en el rio Guadalix.....	21
6. CONCLUSIONES.....	22
7. BIBLIOGRAFIA .....	22

## **1. RESUMEN**

El Arsénico es un elemento presente en nuestro medio de una forma natural, también puede tener un origen antropogénico pero en bajas concentraciones y localizado. Existen compuestos inorgánicos (más tóxicos) y orgánicos, principalmente en forma de As (III) y As (V).

El riesgo que genera el As es su movilización hacia factores que puedan introducirse en nuestra cadena trófica, principalmente sobre aguas subterráneas. En diversos estudios realizados en suelos de la Comunidad de Madrid se han determinado los niveles genéricos de referencia y los niveles de fondo para el As. Existen diferentes factores que afectan a la capacidad de movilización del Arsénico, principalmente son el pH y el Eh, así como los diferentes compuestos que pueda presentar el suelo como Fe, Al, materia orgánica...

Existen múltiples interacciones entre suelo-agua, así como varios mecanismos por el cual el Arsénico se acaba incorporando a las aguas. Una vez llegue a las aguas subterráneas va a estar en forma disuelta, principalmente como oxoaniones, los cuales en función del pH y potencial oxidativo va a estar en unas formas u otras. En la Comunidad de Madrid se han realizado estudios sobre la cantidad de As presente en las aguas, por lo general el suministro de agua está bien controlado, el problema son pozos privados en los que se ha visto concentraciones superiores a los valores permitidos por la legislación, lo cual supone un riesgo para la población expuesta.

Otros ejemplos de contaminación por As son diferentes minas situadas en la Comunidad de Madrid en la que se ha encontrado As en tales cantidades que pueden suponer un riesgo por su posible movilización a aguas subterráneas.

## **2. INTRODUCCION Y ANTECEDENTES**

El Arsénico es un metaloide (presenta propiedades intermedias entre los metales y no metales) que aparece de manera natural y ubicua en el medio ambiente. Lo podemos encontrar de diferentes formas (compuestos inorgánicos y orgánicos), tanto en estado sólido como líquido.(Sanz, 2001)

El contenido medio de la corteza terrestre es de  $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$ , aunque en algunas zonas geográficas su concentración puede ser más alta. Aparece normalmente combinado con

más de 150 elementos diferentes (cobre, plomo, azufre, níquel, hierro, cobalto, zinc, etc...).

Los compuestos de arsénico inorgánico son más tóxicos que los compuestos orgánicos. Aparecen sobre todo en aguas (su principal vía de transporte en el ambiente), donde se encuentran principalmente en sus dos estados de oxidación: As (III) y As (V), en forma de pentóxido de arsénico ( $As_2O_5$ ) o trióxido de arsénico ( $As_2O_3$ ). (WHO, 2003)

Los compuestos orgánicos (mucho menos tóxicos), se encuentran sobre todo en alimentos y suponen la principal vía de exposición de la población al arsénico. Sin embargo, la exposición al arsénico inorgánico por la ingesta es pequeña, salvo en regiones donde el arsénico inorgánico produce contaminación de aguas de bebida, pudiendo originar envenenamientos crónicos. (Sanz, 2001)

El contenido de arsénico es muy variable, aunque las mayores concentraciones se han encontrado en aguas subterráneas. En muchas partes del mundo hay numerosas áreas con aguas subterráneas que tienen contenidos de arsénico mayores de 50  $\mu g/L$ , superando las directrices de 10  $\mu g/L$  para el agua de bebida. (WHO, 2003)

### **3. OBJETIVOS**

El objetivo general de este trabajo es contribuir al conocimiento de las causas de la contaminación por arsénico de los suelos de la Comunidad de Madrid, así como los factores que influyen en su movilización y transferencia a aguas subterráneas, que son las que realmente ponen en peligro la salud del ser humano

### **4. METODOLOGIA**

Se ha realizado un estudio bibliográfico, en el cual se han utilizado artículos científicos relacionados con el Arsénico, suelos y aguas. Estos artículos se han obtenido de la búsqueda en bases de datos como PubMed o ScienceDirect. Además, se ha usado como fuente de información adicional monografías, libros, y páginas web.

### **5. RESULTADOS**

#### **5.1. Arsénico en el ambiente**

El arsénico es un elemento ampliamente distribuido en el ambiente. Suele ser detectable en casi todos sus compartimentos y generalmente aparece en la litosfera en

concentraciones entre 1,5 y 2 ppm. Forma parte de más de 245 minerales en forma de arseniatos (60%), sulfuros y sulfosales (20%) y otras formas como arseniuros, arsenitos, óxidos y silicatos (20%) (Mandal & Suzuki, 2002). Los mayores depósitos de As de la corteza terrestre se encuentran en forma de pirita, galena, calcopirita, y esfalerita. Existen altas concentraciones en depósitos de azufre como por ejemplo  $As_2S_3$ ,  $AsS$ ,  $FeAsS$ ,  $FeAs_2$ , razón por la que la arsenopirita ha sido utilizada para la obtención de arsénico a lo largo de la historia, al ser el mineral de As más abundante en la naturaleza.

El arsénico inorgánico está presente en suelo, agua, aire y alimentos, de forma que el ser humano se encuentra continuamente expuesto a este contaminante. El intervalo de arsénico en el suelo varía de 0,2 a 40  $mg\ kg^{-1}$  y en el aire de las zonas urbanas la concentración es aproximadamente de 0,02  $\mu g\ m^{-3}$  de aire. La exposición vía consumo de agua es la mayoritaria a escala global. (Smedley & Kinniburgh, 2002)

Tanto el suelo como el agua de un emplazamiento son una de las principales vías de exposición a arsénico para los seres vivos, ya sea por ingesta (principalmente para niños), inhalación o contacto dérmico. Otra vía determinante de exposición es el paso del arsénico a la cadena trófica: el arsénico se acumula en cultivos, vegetales y frutas que crecen en suelos contaminados. Las fuentes de arsénico pueden ser clasificadas en función de su origen (naturales o antropogénicas) o de su distribución espacial (localizada o difusa).

### **5.1.1 Fuentes de origen natural (fondo geoquímico)**

Engloban aquellas que implican el aporte sin intervención humana significativa. Incluso antes de que las actividades humanas tuvieran efectos sobre los ciclos de los elementos, el arsénico estaba presente en la corteza terrestre, suelos, sedimentos, aguas, aire y organismos. Por regla general estas fuentes dependen íntimamente de la geoquímica de un emplazamiento (de su litología principalmente y de las vías de dispersión). El fondo geoquímico de una sustancia sería la concentración de la misma en un emplazamiento determinado atendiendo solamente a las fuentes naturales

### **5.1.2 Fuentes antropogénicas de Arsénico**

Las principales actividades humanas fuentes de As son la minería, la siderurgia, la agricultura, la silvicultura, los desechos urbanos y la ganadería, además de la formulación de numerosos plaguicidas, fungicidas y biocidas. A su vez, algunos

fertilizantes pueden suponer un aporte de arsénico al suelo. Los residuos urbanos que derivan en la obtención de lodos de depuradora y compost, que son usados ocasionalmente como enmiendas orgánicas de suelos, pueden contener arsénico en cantidades variables. Por último, los combustibles fósiles contienen también concentraciones de arsénico que pueden provocar a largo plazo un enriquecimiento en la zona afectada por los gases originados en la combustión. Todo ello provoca una liberación del elemento al ambiente y puede enriquecer los suelos en As. (Moreno, 2010)

## **5.2. Compuestos de Arsénico**

Los compuestos de arsénico pueden ser orgánicos e inorgánicos, los cuales pueden ser a su vez tri o pentavalentes. Los compuestos inorgánicos suelen presentarse en forma de oxoaniones en disolución (arsenito (As (III) y arseniato As (V)), y como óxidos, cloruros y sulfuros en fase sólida, o formando parte de minerales más complejos.

Los compuestos orgánicos pueden ser formas metiladas, como ácido monometilarsónico (MMA(V)), ácido dimetilarsínico (DMA(V)), óxido de trimetilarsina (TMAO) e ión tetrametilarsonio (TETRA), o compuestos orgánicos más complejos, como la arsenobetaina (AsB), arsenocolina (AsC), arsenoazúcares, arsenolípidos y compuestos de base proteica, como metalotioneínas o fitoquelatinas.

Las especies inorgánicas son las formas de mayor abundancia en la naturaleza, que dan lugar a las diferentes formas orgánicas a través de procesos de biotransformación. Sin embargo, la forma química predominante en un determinado medio dependerá de las condiciones de acidez y de las condiciones redox.

Los mecanismos de transformación que puede presentar el arsénico en el medio ambiente se producen generalmente a través de procesos de oxidación-reducción y reacciones de biometilación o síntesis de compuestos orgánicos de arsénico más complejos, en muchos casos asociados a mecanismos de acumulación o excreción. Las especies orgánicas de arsénico pueden también descomponerse, volviendo a las formas inorgánicas a través de procesos de degradación. (García, 2013)

En ambientes aeróbicos, los arseniatos son las especies estables y se encuentran fuertemente adsorbidos sobre arcillas, óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso, y

materia orgánica. En suelos ricos en hierro, puede precipitar como arseniato de hierro. En condiciones reductoras, los arsenitos predominan (Mandal & Suzuki, 2002).

Los compuestos de arsénico presentes en el suelo también dependen del tipo y concentración de componentes adsorbentes, de forma que los arseniatos de hierro y aluminio son los compuestos predominantes en suelos ácidos, y son menos solubles que los arseniatos de calcio, mayoritarios en suelos alcalinos y calcáreos. (Mandal & Suzuki, 2002)

Las especies orgánicas de arsénico también se pueden encontrar en suelos, aunque su concentración suele suponer menos del 5% del arsénico total. Estas especies pueden proceder de procesos de biometilación de las especies orgánicas, llevados a cabo por los microorganismos presentes en el suelo, constituyendo lo que podría ser un mecanismo importante de movilización de arsénico. Asimismo, la presencia de estas especies puede deberse al empleo de pesticidas y herbicidas que contengan sales sódicas de MMA y DMA, o al tratamiento y almacenamiento inadecuado de compuestos de arsénico empleados con fines militares. Las especies MMA, DMA y TMAO, presentes en suelos aerobios, pueden sufrir procesos de reducción en condiciones anaeróbicas, dando lugar a metilarsinas volátiles (García, 2013)

### **5.3. Suelos de la Comunidad de Madrid**

Los principales componentes del suelo son las partículas minerales, las orgánicas, los organismos que en él viven (desde microorganismos a plantas y vertebrados), el agua y los gases. El suelo es en muchos países el principal recurso natural del que dependen la agricultura, la ganadería y, por tanto, la alimentación. (Moreno, 2010)

Teniendo en cuenta la diversidad climática y litológica de la Comunidad de Madrid y su complicada geomorfología, se puede comprender que también sea muy diversa la tipología de sus suelos. En general, predominan los suelos relativamente recientes, con horizontes escasamente desarrollados. ([www.madrid.org](http://www.madrid.org))

Se pueden definir los valores de fondo como la concentración de sustancias peligrosas presentes de forma sistemática en el medio natural, que no han sido influenciadas por actividades humanas localizadas.

Desde el punto de vista de la potencial contaminación de un suelo, establecer un valor conjunto de valores que permitan caracterizar esas condiciones naturales del suelo

resulta necesario pero insuficiente. Así, se hace realmente imprescindible definir un valor o conjunto de valores de comparación que permitan diferenciar con garantías suficientes entre un suelo natural y un suelo alterado. Estos valores de comparación son los denominados valores de referencia.

Se considera Nivel de Referencia el máximo valor admisible para los suelos no contaminados. Se suelen utilizar los percentiles 90, 95 o bien ecuaciones de regresión con parámetros del suelo que muestran correlaciones significativas con los metales pesados. Este nivel de referencia se estableció por parte de la Consejería de medio Ambiente y Ordenación del Territorio, que a través del artículo 6 del Real Decreto 9/2005, de 14 enero, se estipulo unos niveles genéricos de referencia en función del tipo de suelo, siendo para el arsénico: 40mg/Kg (Uso industrial); 24mg/Kg (Uso urbano) y 24mg/Kg (Otros usos del suelo). (Orden 2770/2006, de 11 de agosto)

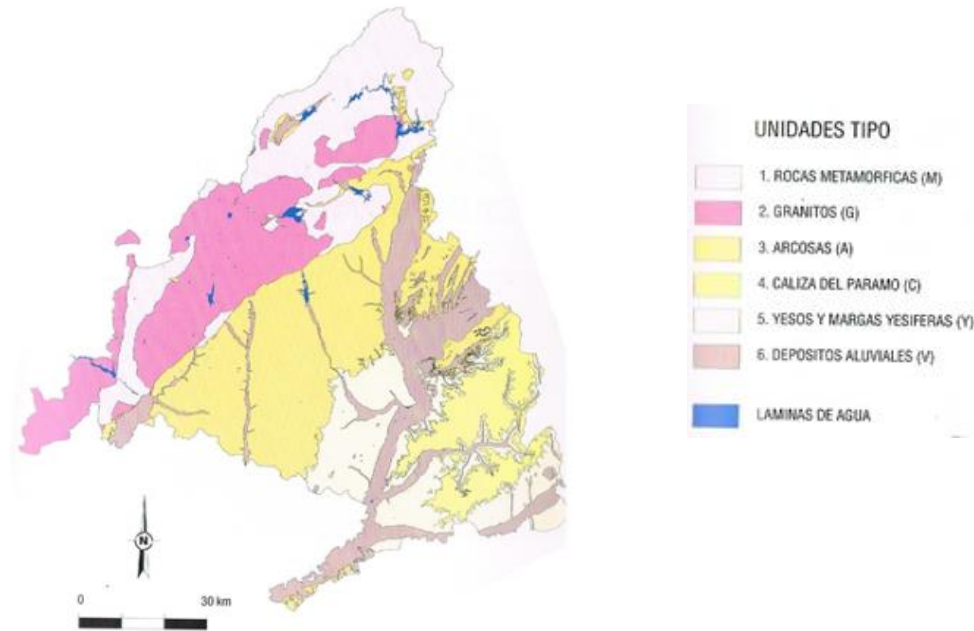
También se establecen los Niveles de Intervención, los cuales son aquellos en los que se admite que el suelo está contaminado alcanzando niveles peligrosos, y es urgente su recuperación. Dado que el tipo de utilización del suelo encierra distinto grado de peligrosidad para los distintos niveles de intervención para distintos usos del suelo. (de Miguel & Callaba, 2002)

Para analizar la cantidad de Arsénico en los suelos de la Comunidad de Madrid se toma como referencia una publicación del Instituto Geológico y Minero de España (de Miguel & Callaba, 2002), en la cual se determina los niveles de fondo y de referencia del Arsénico entre otros. Así podemos dividir los suelos de la Comunidad de Madrid en diferentes Unidades Tipo (Figura 1).

- Unidad Tipo 1: Engloba los suelos de zonas con predominancia de rocas metamórficas. Se extiende predominantemente por las áreas serranas del norte y, en menor medida del oeste de la Comunidad de Madrid.
- Unidad Tipo 2: Engloba los suelos presentes en zonas con predominancia de rocas graníticas. Se extiende por el oeste y suroeste de la Comunidad de Madrid.
- Unidad Tipo 3: Engloba los suelos presentes en zonas con predominio de rocas arcosas. Se extiende por la zona central de la Comunidad de Madrid.
- Unidad Tipo 4: Engloba la serie basal de la caliza del páramo, que agrupa conglomerados, areniscas.



- Unidad Tipo 5: Engloba los suelos presentes en zonas con predominancia de yesos, arcillas y margas. Se extiende en las proximidades de los valles de encajamiento de los principales ríos.
- Unidad Tipo 6: Reúne los aluviales y las terrazas bajas, medias y altas. Los encontramos en las desembocaduras de los arroyos.



**Figura 1.** Unidades Tipo de la Comunidad de Madrid en las que se dividió para el estudio

Los resultados que obtuvieron fueron los siguientes (Tabla 1):

[Arsénico] $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Unidad Técnica de gestión					
	U.T.1	U.T.2	U.T.3	U.T.4	U.T.5	U.T.6
Media	17.851	4.185	6.684	10.179	11.225	9.698
Mediana	12.300	2.300	3.000	10.050	9.300	8.400
Cota superior mediana	14.369	2.8	4	10.393	10.2854	9.1232
<b>VALORES DE FONDO</b>	14	3	4	10	10	9
<b>VALORES DE REFERENCIA</b>	57	10	17	19	33	24

**Tabla 1:** Concentración de As en suelos de la Comunidad de Madrid. Según (de Miguel & Callaba, 2002)

De una forma general de la Comunidad de Madrid, los resultados obtenidos fueron (Tabla 2) (Figura 2):

[Arsénico] $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	GLOBAL
Media	9.925
Mediana	7.633
Mínimo	0.4
Máximo	86.2
<b>VALORES DE FONDO</b>	8
<b>VALORES DE REFERENCIA</b>	24

**Tabla 2:** Concentración de As en suelos de la Comunidad de Madrid. Según (de Miguel & Callaba, 2002)

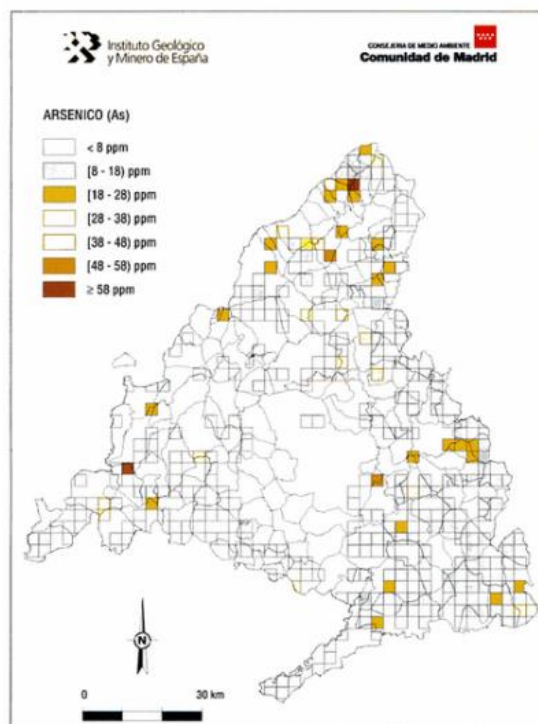
Los parámetros edafológicos de la Unidad tipo 1 (mayor concentración de Arsénico) son suelos desarrollados principalmente sobre materiales metamórficos. Estos suelos presentan valores de pH moderadamente ácidos (5.84) y un grado de homogeneidades correspondientes con la naturaleza predominante silícica de sus materiales originarios y los contenidos y composición de su materia orgánica. Sin embargo existen valores de pH muy contrastados tales como el valor máximo (8.64) y el valor mínimo (3.45).

El contenido medio de materia orgánica (3.85%) es superior al valor medio de los suelos muestreados en las restantes Unidades Tipo. Sin embargo, presenta una alta heterogeneidad condicionada principalmente por las distintas situaciones de erosión y cubierta vegetal que presentan estos suelos.

La clase textural media de estos suelos, de acuerdo con los porcentajes en fracciones arena, limo y arcilla, es franco-arenosa.

#### **5.4. Ciclo biogeoquímico del Arsénico**

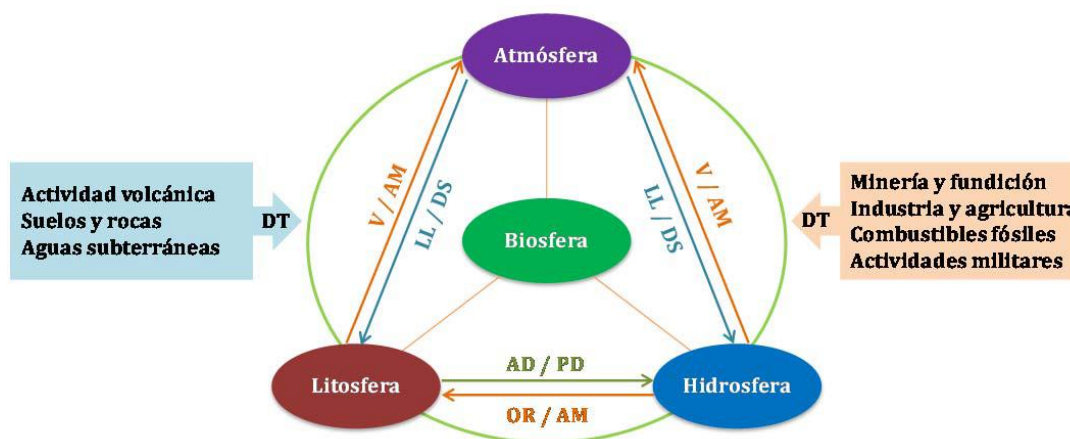
El arsénico se encuentra en el medio ambiente como contaminante ambiental a nivel de trazas, aunque su concentración depende de factores geológicos y meteorológicos. Su movilidad en la naturaleza es relativamente elevada, pudiendo ser transportado en



**Figura 2.** Resultados obtenidos de los diferentes muestreos en la Comunidad de Madrid

estado gaseoso, disuelto o sólido a través del suelo, aire y agua. Este transporte es posible debido a las transformaciones biológicas y/o geológicas de las especies emitidas originalmente. El transporte y la distribución del arsénico dependen fundamentalmente de la forma química bajo la que se encuentre. De esta forma, la solubilidad de As (III) y As(V) es relativamente alta, por lo que estas especies se distribuyen fácilmente en medios acuosos. La absorción o complejación del arsénico en suelos y sedimentos suele ocurrir predominantemente, pudiendo transferirse a cultivos y plantas, y entrando así en la cadena alimentaria (Zhao, Meharg, & Mcgrath, 2009) (García, 2013)

En la Figura 3 se muestra un diagrama simplificado del ciclo biogeoquímico del arsénico, donde quedan reflejadas las interrelaciones existentes entre fuentes, emisiones, movimientos, distribución y depósitos de arsénico.

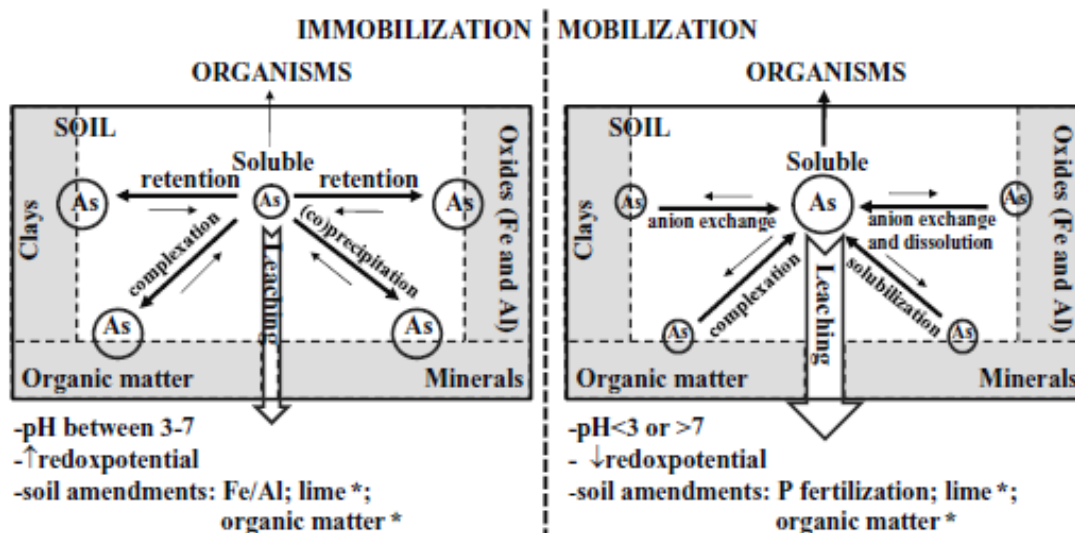


**Figura 3.** Diagrama del ciclo biogeoquímico del arsénico (García, 2013).  
V volátiles; AM actividad microbiana; LL lluvia; DS deposición seca; AD adsorción-desorción; PD precipitación-disolución; OR oxidación-reducción; DT descarga-transporte.

### **5.5. Movilidad y solubilidad de Arsénico en el suelo**

La solubilidad de los contaminantes del suelo es un parámetro clave para la comprensión de su posible movilidad. La fracción soluble en la que existen contaminantes, está en equilibrio con otros presentes en el entorno del suelo. Una vez disuelto en el agua del suelo, los elementos a menudo presentan especies diferentes que tienen diferentes actividades iónicas. Las concentraciones típicas de arsénico en la solución del suelo, bajo condiciones aeróbicas son <50 nM en suelos no contaminados, mientras que pueden alcanzar valores de hasta 2 mM en suelos contaminados. En comparación con otros elementos traza, el arsénico muestra una baja solubilidad en suelos bien aireados. (Moreno, 2010)

Las superficies de intercambio de silicatos y materia orgánica tienden a estar cargadas negativamente, y por lo tanto tienen una mayor tendencia a retener cationes. En los suelos que tienen un pH bajo (donde las cargas positivas predominan), las condiciones pueden favorecer la retención de As. (Figura 4)



**Figura 4.** Interacciones As-suelo y estrategias para gestionar la disponibilidad de arsénico y la movilidad en los suelos. (Moreno-Jiménez, Esteban, & Peñalosa, 2012)

La Figura 4 es una ilustración que representa el equilibrio alcanzado por arsénico entre varias fases del suelo. Desde un punto de vista ecológico y toxicológico, la fracción que contiene los contaminantes en la matriz del suelo es la más importante y debe ser utilizado como un indicador en el análisis de riesgos de contaminación del suelo.

Por lo tanto, la fase sólida del suelo es menos importante que la fase líquida o el equilibrio establecido entre las fases sólida y líquida.

Cualquier cambio en los factores ambientales (pH, Eh, clima, biología, hidrología, materia orgánica, etc.), o alteraciones en el contenido mineral (por ejemplo, de disolución-precipitación; oxidación-reducción; formación de complejos de disociación; adsorción- desorción) puede alterar la disponibilidad de un elemento. (Moreno-Jiménez et al., 2012)

### 5.5.1 El efecto del pH y Eh

En contraste con lo que ocurre con otros elementos traza, un aumento en el pH a menudo provoca una movilización de arsénico en el suelo. En general, un aumento en el pH del suelo provoca una liberación de aniones desde dentro de sus posiciones de

cambio, de tal manera que el arseniato y arsenito son liberados (Moreno- Jiménez et al. 2012). Sin embargo, varios experimentos (principalmente con suelos de minas) muestran que los valores altos de pH, en presencia de sulfatos y carbonatos, pueden producir una co-precipitación de arsénico que acaba formando oxi-hidróxidos y sulfatos, o un precipitado de arseniato de calcio (que es ligeramente menos insoluble que el fosfato de calcio). Por esta razón, algunos suelos probablemente demuestran su máxima retención de As(V) a un pH cerca de 10,5.

En suelos alcalinos bien aireados, la solubilidad del Arsénico es limitada por su precipitación como arseniatos de Ca o Fe. Cuando el pH cae por debajo de 2,5 el As (V) pasa a estar completamente protonado, lo que hace que sea menos probable que se retenga por las partículas del suelo.

As (V) es la forma predominante que existe en los suelos, en la que el  $\text{pH} + \text{PE} > 10$ . Por el contrario, el As (III) es la forma dominante en los suelos en los que el  $\text{pH} + \text{PE}$  es menos de 6. En condiciones aeróbicas, los sulfuros son fácilmente oxidados, y como consecuencia el arsénico se libera en el medio ambiente; cuando el pH del suelo está entre 3 y 13, las principales especies encontradas son  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{HASO}_4^{2-}$  (Smedley & Kinniburgh, 2002)

En ambientes reductores, el arsénico se encuentra como arsenito, la especie predominante es  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ . La pobre adsorción de As (III) resulta de su carácter neutro en los suelos. Arsenito es más móvil y más tóxico que el arseniato. La baja adsorción se produce cuando el potencial redox del suelo es negativo.

Altas condiciones reductoras pueden causar la co-precipitación del arsénico con hierro-sulfuros, tales como la arsenopirita, o la formación de sulfuros de arsénico ( $\text{AsS}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ). Durante la oxidación de la pirita, el Fe se oxida y pasa de valencia II a III, y el arsénico se oxida a arseniato. Por el contrario, en condiciones reductoras, óxidos de Fe y Mn se disuelven, liberando arseniato que se reduce rápidamente a arsenito. (Moreno-Jiménez et al., 2012)

### **5.5.2 El papel de la Fe, Al, óxidos de Mn y oxi-hidróxidos**

Los suelos suelen retener cantidades importantes de Fe, Al, óxidos de Mn y oxi-hidróxidos. La distribución de estos sólidos en el suelo depende tanto del pH y Eh como de los suelos involucrados. En condiciones reductoras, la estructura de los hidróxidos de

Fe y Mn se rompe, y el arsénico se fija en el interior de la superficie de estos compuestos. La actividad de arsénico en el suelo está controlado por reacciones de retención y liberación a lo largo de las superficies de Fe, Mn, Al y óxidos hidróxidos. Suelos con una gran cantidad de hierro tienen una mayor capacidad de retención de arseniatos y arsenitos)

As (V) tiene una alta afinidad por la superficie de óxidos de hierro, donde forma complejos. Arseniato tiene una alta afinidad por las superficies de fosfatos, y menor afinidad por óxidos de aluminio. La adsorción de arsénico con óxidos depende de la duración de la interacción entre el As y el óxido, la liberación del arsénico será más difícil a medida que aumenta el tiempo de interacción.

La adición de Fe al suelo en varias formas inmoviliza el arsénico. Por ejemplo, adiciones de óxidos de Fe, suelos ricos en hierro (los de color rojizo), sales inorgánicas Fe o subproductos industriales ricos en Fe, junto con  $\text{CaCO}_3$ , se han utilizado para aumentar la cantidad de óxidos del suelo, que, a su vez, inmoviliza arsénico. (Moreno-Jiménez et al., 2012)

### **5.5.3 Concentración de P y otros elementos en el suelo**

El anión fosfato (la principal especie de P presente en los suelos), es un análogo al arseniato. La aplicación de P al suelo provoca una liberación del As retenido. Esto se debe a la competencia entre ambos aniones. Estos iones compiten no-específicamente por las posiciones de cambio aniónico. Además, también compiten en las reacciones de formación de complejos. Fosfatos y arseniatos son retenidos con más eficacia que otros aniones, tales como  $\text{Cl}^-$  y  $\text{NO}_3^-$ , que se movilizan rápidamente. Esto podría resultar del hecho que los cloruros y nitratos son adsorbidos con poca especificidad a largo de la superficie coloidal, mientras que los fosfatos y arseniatos son específicamente adsorbidos por los componentes del suelo.

Además del fosfato, el arsénico interactúa con otros aniones. El aumento de la fuerza iónica de una solución del suelo es por lo tanto un método utilizado para reducir la cantidad de arsénico retenido, y provocar la competencia entre aniones para las posiciones de cambio. (Moreno-Jiménez et al., 2012)

#### **5.5.4 El efecto de la arcilla y la materia orgánica**

En general, la disponibilidad de arsénico es mayor en arena que en los suelos de arcilla, aunque la retención de As en arcillas es menos eficaz que con óxidos. Una vez más, As (III) se adsorbe a minerales de arcilla menos intensamente que el As (V). Hay muchos factores implicados en la adsorción en el suelo y los procesos de desorción que afectan a la movilidad de arsénico. Entre estos factores destaca la estructura de los minerales primarios y secundarios. Otro factor es la duración de la interacción que existe entre las arcillas de un suelo y el arsénico. (Moreno-Jiménez et al., 2012)

La materia orgánica es de una naturaleza química heterogénea y constituye una serie de compuestos orgánicos de pesos moleculares variables que se polimerizan diferencialmente. El nivel de polimerización de compuestos húmicos y sus pesos moleculares influyen en la solubilidad: ya que estos compuestos tienen menor tamaño, tienen una mayor proporción de grupos funcionales y muestran mayor solubilidad. (Moreno-Jiménez et al., 2012)

#### **5.6. Origen de Arsénico en las aguas**

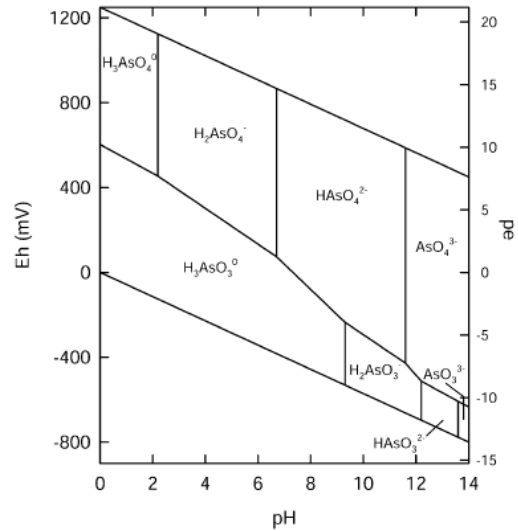
El fenómeno de la existencia de contenidos altos de arsénico de origen natural en las aguas está controlado por tres factores: la fuente primaria de arsénico (geosfera y atmósfera); los procesos de movilización/retención de arsénico en la interacción entre la fase sólida y la fase líquida; y el transporte de arsénico como especie acuosa en el seno del agua.

Respecto al primer factor, una de las características comunes en la mayor parte de los acuíferos con contenidos altos de arsénico no asociados a procesos geotermales, ni a depósitos minerales, ni a un origen antropogénico, es que los materiales que forman el acuífero tienen contenidos en arsénico próximos a los valores considerados como contenido medio de fondo. (Lillo, 2003)

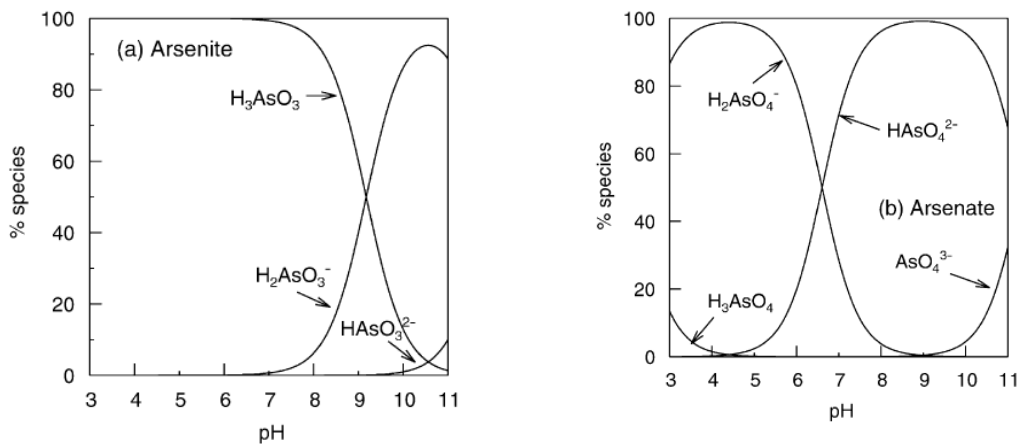
#### **5.7. Presencia del arsénico en las aguas**

El arsénico se halla en las aguas naturales como especie disuelta, la cual se presenta como oxianiones con arsénico en dos estados de oxidación, As (III) y As(V), y con menos frecuencia como As(0), As(-I) y As(-II). As(V) aparece como  $H_3AsO_4$  y el As(III) aparece como  $H_3AsO_3$ . Aunque tanto As (V) como As(III) son móviles en el medio, es precisamente el As(III) el estado más lábil y biotóxico.

El estado de oxidación del arsénico, y por tanto su movilidad, están controlados fundamentalmente por las condiciones redox (potencial redox, Eh) y el pH (figura 5). En condiciones oxidantes, el estado As(V) predomina sobre el As(III) a valores de pH bajos (inferiores a 6,9), mientras que a pH más altos, la especie dominante es  $\text{HAsO}_4^{2-}$  (en condiciones de extrema acidez, la especie dominante será  $\text{H}_3\text{AsO}_4^0$ , mientras que en condiciones de extrema basicidad, la especie dominante será  $\text{AsO}_4^{3-}$ ). En condiciones reductoras a pH inferior a 9,2, predominará la especie neutra. (Figura 6).



**Figura 5.** Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 25°C y 1 bar de presión total.



**Figura 6.** a) Especies de As(V) como función de pH. b) Especies de As(III) como función de pH. (Smedley & Kinniburgh, 2002)

Otros factores, como la concentración de determinados elementos, también controlan la especiación de arsénico y por tanto su movilidad. Por ejemplo, en presencia de concentraciones altas de azufre, predominan las especies acuosas de azufre y arsénico. Si en ese caso se establecen condiciones reductoras y ácidas, precipitarán sulfuros de arsénico (oropimente,  $\text{As}_2\text{S}_3$ , y rejalgam,  $\text{AsS}$ ).

En general, la forma pentavalente del arsénico As(V) tiende a predominar frente a la forma trivalente As(III) en las aguas superficiales, más oxigenadas que las aguas subterráneas. Sin embargo, en estas últimas no siempre predomina la forma trivalente,



pudiéndose encontrar ambos estados de oxidación. Las concentraciones y proporciones relativas de As (III) y As(V) dependen de la entrada de arsénico en el sistema, las condiciones redox y la actividad biológica.

Las formas orgánicas de arsénico suelen aparecer en concentraciones menores que las especies inorgánicas, aunque pueden incrementar su proporción como resultado de reacciones de metilación catalizadas por actividad microbiana (bacteria, algas). Las formas orgánicas dominantes son el ácido dimetilarsínico (DMAA) y el ácido monometilarsínico (MMAA), donde el arsénico está presente en ambos casos como As (V). (Smedley & Kinniburgh, 2002)

### **5.8. Interacción agua-suelo**

La concentración de arsénico en las aguas naturales está posiblemente controlada en gran medida por procesos de interacción sólido-solución. Existen dos categorías fundamentales de procesos geoquímicos de interacción agua-suelo, que controlarán la movilización de arsénico en el agua: 1) reacciones de adsorción-desorción y 2) reacciones de precipitación-disolución de la fase sólida. (Lillo, 2003)

### **5.9. Mecanismos de incorporación del arsénico a las aguas**

Aunque los materiales de la geosfera no presenten grandes concentraciones de arsénico en la fase sólida, una pequeña cantidad relativa de arsénico liberado de esa fase sólida por procesos de desorción o disolución puede elevar la concentración de arsénico en el agua por encima de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ . Y en este sentido hay que considerar, que para que existan aguas con contenidos altos en arsénico, no basta solo con que tengan lugar mecanismos por los cuales este se libere de la fase sólida, sino que además el arsénico liberado tiene que permanecer en el agua, es decir no tiene que ser transportado ni transferido a otro medio, ni tampoco se han de producir procesos de dilución por mezcla. Esos son los factores claves que hay que estudiar para entender la existencia de aguas con contenidos altos de arsénico. Otra consideración que hay que hacer, es sobre la naturaleza diferente de las aguas superficiales y las aguas subterráneas: las aguas superficiales constituyen sistemas abiertos donde los factores ambientales están continuamente variando; en contraste, las aguas subterráneas se pueden considerar, en la mayoría de los casos, sistemas semi cerrados, donde las condiciones pueden variar, pero de forma discontinua en el tiempo, permitiendo que el sistema solución-fase sólida pueda reequilibrarse. (Smedley & Kinniburgh, 2002)

Se consideran varios mecanismos geoquímicos de liberación y movilización de arsénico a las aguas (Tabla 3):

<b>Oxidación de sulfuros</b>	<b>Disolución de óxidos e oxi-hidróxidos de Fe y Mn en condiciones ácidas</b>	<b>Desorción en condiciones oxidantes a pH alto</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Proceso local en áreas mineras con abundancia de sulfuros.</li> <li>• Condiciones oxidantes.</li> <li>• <math>Fe \downarrow \rightarrow FeS + FeO + \text{oxi-hidróxido de Fe} \rightarrow</math> readsorción y co-precipitación de arsénico.</li> <li>• No es el mecanismo más eficaz</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• FeO y oxi-hidróxidos de Fe y Mn <math>\rightarrow</math> disuelven en condiciones fuertemente ácidas.</li> <li>• El arsénico adsorbido o co-precipitado <math>\rightarrow</math> moviliza durante la disolución.</li> <li>• Esto explica, las concentraciones altas de arsénico en el drenaje ácido de minas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• En ambientes oxidantes <math>\rightarrow</math> desorción de arsénico si el pH alto (<math>&gt;8,5</math>).</li> <li>• En condiciones alcalinas <math>\rightarrow</math> mecanismo más efectivos en cuanto a movilización.</li> <li>• Correlación positiva entre la concentración de arsénico en la fase acuosa y los valores de pH.</li> </ul>
<b>Desorción y disolución relacionados con cambios a condiciones reductoras</b>	<b>Desorción por reducción de superficie específica en la fase sólida</b>	<b>Desorción por reducción en la carga de superficie de la fase sólida</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mecanismo más importante</li> <li>• Paso de arseniato (As (V)) adsorbido en condiciones oxidantes a arsenito (As(III)). Estos minerales se disuelven en condiciones reductoras.</li> <li>• En ambientes reductores, las aguas tienen valores de pH próximos al valor neutro <math>\rightarrow</math> pH no parece ejercer un control importante sobre la desorción.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Especial incidencia en los óxidos e hidróxidos de Fe (mayor adsorción de arsénico en las etapas iniciales de su formación)</li> <li>• Agregados de micropartículas que van aumentando su tamaño <math>\rightarrow \downarrow</math> superficie específica <math>\rightarrow</math> movilización a la fase acuosa.</li> <li>• Desorción es mucho más acusada para As(V) que para As(III).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fenómenos que causen una reducción de la carga neta de superficie en los óxidos <math>\rightarrow</math> desorción de arsénico.</li> <li>• Estos fenómenos incluyen cambios estructurales en los óxidos de Fe.</li> <li>• Tienen lugar al pasar de condiciones oxidantes a condiciones reductoras.</li> </ul>

**Tabla 3:** Principales procesos por los que el As se incorpora a las aguas

### **5.10. Arsénico en aguas subterráneas de la Comunidad de Madrid**

Tras diversos estudios se detectaron concentraciones de arsénico de 50 µg/L en algunos abastecimientos de agua de consumo de origen subterráneo, concentración máxima admisible en el agua de bebida en España.

Hasta 1990 el máximo nivel permitido de arsénico en España en aguas de consumo humano era de 100 µg/L. Actualmente la concentración máxima admisible de arsénico por la legislación española y en la mayoría de países de nuestro entorno es de 10µg/L. (RDL 140/2003, de 7 de febrero) recogiendo las recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud, (WHO, 2003). Estos datos dan fe de la controversia existente acerca del riesgo para la salud de la ingestión de arsénico inorgánico y de la conveniencia de los límites actuales y futuros.

El suministro de agua de consumo en la Comunidad de Madrid es realizado mayoritariamente por la empresa Canal de Isabel II, que abastece al 95% de los habitantes.

Un menor segmento de la población está atendido por el Canal de aguas del Sorbe, que abastece al municipio de Alcalá de Henares (3,2% de la población). El abastecimiento realizado por ambas empresas procede esencialmente de aguas superficiales.

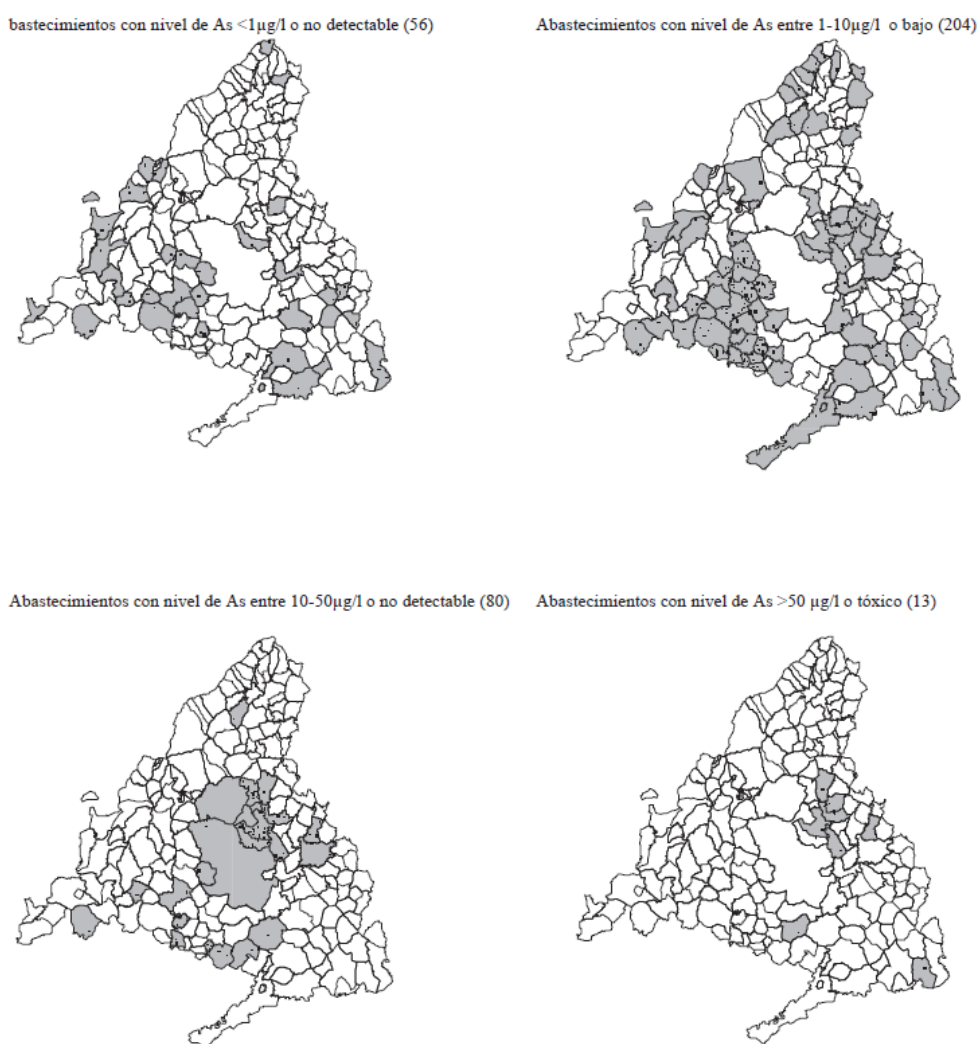
El resto de la población consume agua procedente de abastecimientos autónomos de origen subterráneo, tanto municipales (1,1% población) como privados (0,5% población).

La legislación vigente establece que cada empresa abastecedora (Canal de Isabel II, Canal de Aguas del Sorbe, Ayuntamientos y empresas privadas) tiene la responsabilidad del control analítico de las aguas que distribuye, siendo competencia de la Administración Sanitaria el realizar controles de vigilancia de dichas empresas.

El principal problema viene dado por el consumo de agua de poblaciones aisladas que no son abastecidas por las grandes empresas suministradoras. Ante esta situación la Consejería de Sanidad de la Comunidad de Madrid, hizo un estudio sobre el nivel de arsénico en abastecimientos de agua de consumo de origen subterráneo (Sanz, 2001). En una primera fase, se determinó la concentración de arsénico en una muestra de los abastecimientos autónomos censados. Los resultados del primer muestreo permitieron obtener una clasificación de los abastecimientos según su riesgo en función de dos

criterios: el nivel de arsénico y el tipo de abastecimiento. Con estos dos criterios, se calificaron como abastecimientos de riesgo aquellos que pudiendo producir un consumo habitual de agua presentaban más de 10  $\mu\text{g/L}$ .

Se analizaron 353 abastecimientos en los que el contenido de arsénico osciló entre 0 y 363  $\mu\text{g/L}$ , con un valor medio de 12,7  $\mu\text{g/L}$ . El 74% de los abastecimientos presentaron un nivel de arsénico menor o igual a 10  $\mu\text{g/L}$ ., mientras que 80 abastecimientos contenían entre 10 y 50  $\mu\text{g/L}$  y 13 presentaban más de 50  $\mu\text{g/L}$ . (figura 7)



**Figura 7.** Resultados del muestreo de 353 abastecimientos en los que el contenido de As osciló entre 0 y 363  $\mu\text{g/L}$ . (Sanz, 2001)

Los resultados de este trabajo han detectado la existencia de abastecimientos de agua de consumo en la Comunidad de Madrid con una concentración de arsénico superior a los 50  $\mu\text{g/L}$  permitidos por la legislación. (RDL 140/2003, de 7 de febrero)

En todos ellos se han adoptado medidas para evitar el consumo humano de esta agua. La situación geográfica de los abastecimientos con más de 50µg/L de arsénico muestra una agregación espacial en la zona nordeste del territorio de la Comunidad, que coincide con la UT 1 (de miguel & Callaba, 2002), situación que se repite en los abastecimientos con concentraciones entre 10 y 50µg/L, que además se distribuyen dibujando una banda que cruza el territorio en sentido nordeste-suroeste, superponiéndose al acuífero detrítico de Madrid. (Sanz, 2001)

### **5.11. Ejemplos de contaminación por As en la Comunidad de Madrid**

Desde hace unos pocos años no paran de producirse estudios científicos sobre la contaminación por arsénico y por metales pesados en suelos de la Comunidad de Madrid. Destaco dos casos de estudio:

#### **5.11.1 Mina de Bustarviejo**

Tomando como referencia el estudio de Eduardo Moreno-Jiménez (Moreno-Jiménez, et al, 2009), que analizaba la presencia de Arsénico en suelos, aguas y plantas en la mina de Bustarviejo. Los resultados mostraron que existen grandes concentraciones de Arsénico, pero que debido a las características del suelo (pH, materia orgánica, contenido de Fe y P), no existía mucho riesgo de que ese As se movilizara. Esto se debe a que el As queda en gran parte retenido al adsorberse con los oxi-hidróxidos de Fe y Al. Por lo tanto, sólo una pequeña proporción del total del suelo es potencialmente disponible para la absorción por la planta o su disolución en aguas. No hubo evidencia de efectos fitotóxicos en la flora de este lugar, lo que indica que se ha establecido un ecosistema sostenible. No obstante hay que supervisar los posibles riesgos potenciales, así como evaluar posibles estrategias de rehabilitación.

#### **5.11.2 Mina de Wolframio en el rio Guadalix**

Se han encontrado residuos de minería ricos en escorodita sobre la superficie del suelo en una fábrica de fundición abandonada para la extracción de wolframio, la cual se usaba para evitar filtraciones de metales pesados. Esta mina se ha caracterizado como una fuente puntual de contaminación aguda por arsénico para el medio circundante. Estos residuos de minería están sujetos a procesos de erosión y meteorización, dando lugar a la liberación continúa de contaminantes en los suelos. Los datos del estudio revelaron que el As asociado con Fe está presente como As (V). La baja solubilidad de la escorodita y la afinidad de arsénico para el Fe (III) limitan la lixiviación vertical de

arsénico a través de la pila de residuos. Pero los efectos de la lluvia natural y la escorrentía causan la difusión de arsénico, ya sea disuelto o unido a partículas en suspensión, lo que provoca su lixiviación. En general, los resultados ponen de manifiesto el importante impacto de la lluvia natural y la escorrentía como una fuerza impulsora para la dispersión de As en el medio ambiente. (Gomez-Gonzalez, et al, 2014)

## **6. CONCLUSIONES**

El Arsénico es un elemento tóxico para la salud del ser humano, por lo tanto ha de controlarse su presencia en el medio ambiente. La mayoría del arsénico se encuentra como fondo geoquímico de los suelos de forma natural, es decir, la contaminación antropogénica es baja y muy localizada. El riesgo no proviene de que exista As en el suelo, sino de que este puede movilizarse transfiriéndose a las aguas subterráneas, las cuales ya pueden entrar dentro de nuestra cadena trófica. Según los estudios mencionados, en la Comunidad de Madrid existen ciertas áreas con mayor riesgo, por lo general suelen ser pozos privados donde su control es más difícil, por lo tanto en estos será donde hay que incidir en mayor medida tanto en su control como en su regulación. Las autoridades sanitarias y ambientales regulan los niveles genéricos de referencia para suelos contaminados y los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. Como conclusión final indicar que el As es un elemento natural en suelos y aguas y tenemos que convivir con él, evitando la movilización y transferencia hacia las cadenas tróficas.

## **7. BIBLIOGRAFIA**

De Miguel, E., & Callaba, A. (2002). *Determinación de niveles de fondo y niveles de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos de la Comunidad de Madrid*. (D. Baretino, Ed.) (Medio ambi.). Madrid: Instituto Geológico y Minero de España.

España. Real Decreto-ley 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. *Boletín Oficial del Estado*, 7 de febrero de 2003, núm. 45

España. Real Decreto-ley 9/2005, de 14 de enero, 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*, 14 de enero de 2005, núm. 15

España. Orden 2770/2006 de 11 de agosto, de la Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio, por la que se procede al establecimiento de niveles genéricos de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos contaminados de la Comunidad de Madrid. *Boletín Oficial del Estado*, 28 de agosto de 2006, núm. 204

Garcia, S. (2013). *Estudios de especiación de Arsenico y acumulacion de metales en muestras de interes medioambiental*. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Madrid.

Gomez-Gonzalez, M. a, Serrano, S., Laborda, F., & Garrido, F. (2014). Spread and partitioning of arsenic in soils from a mine waste site in Madrid province (Spain). *The Science of the total environment*, 500-501, 23–33.

Lillo, J. (2003). Peligros geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas. *Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Medio Ambiente*. from [www.aulados.net](http://www.aulados.net). Temas Ambientales 2007.

Madrid, C. de. (2015). El medio físico de la Comunidad de Madrid. *madrid.org*. Retrieved May 25, 2015, from [www.madrid.org/cs/Satellite?c=CM\\_InfPractica\\_FA&cid=1142616797804&language=es&pagename=ComunidadMadrid/Estructura&pv=1142616622689#links](http://www.madrid.org/cs/Satellite?c=CM_InfPractica_FA&cid=1142616797804&language=es&pagename=ComunidadMadrid/Estructura&pv=1142616622689#links)

Mandal, B., & Suzuki, K. (2002). Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 58, 201–235.

Moreno, J. (2010). *Recuperacion de suelos mineros contaminados con Arsenico mediante fitotecnologias*. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.

Moreno-Jiménez, E., Esteban, E., & Peñalosa, J. (2012). The fate of arsenic in soil-plant systems. *Reviews of environmental*, 215

Moreno-Jiménez, E., Manzano, R., Esteban, E., & Peñalosa, J. (2009). The fate of arsenic in soils adjacent to an old mine site (Bustarviejo, Spain): mobility and transfer to native flora. *Journal of Soils and Sediments*, 10(2), 301–312.

Sanz, N. A. (2001). Arsenic levels in drinking water supplies from underground sources in the Autonomous Community of Madrid. *Revista Española de Salud*, 421–432.

Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source , behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Pergamon* 17, 517–568.

WHO. (2003). Guidelines for Drinking-Water Quality. *Volume 1: Recomendations*, 2nd ed. WHO. Geneva

Zhao, F. J., Meharg, A. A., & Mcgrath, S. P. (2009). Arsenic uptake and metabolism in plants, (2008), *New Phytologist* 777–794.