



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

KIMIKA ZIENTZIEN FAKULTATEA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

**Universidad del País Vasco/Euskal Herriko
Unibertsitatea
Facultad de Química/Kimika Fakultatea**

Grado en Química

TRABAJO FIN DE GRADO

Caracterización de muestras de suelo y sedimento recogidas en el Campus de Ibaeta (UPV/EHU)

Autor/a: Maialen Del Rio Ugartemendia

Dirigido por: Dra. Ainara Gredilla Altonaga y Dra. Maite Meaurio Arrate

San Sebastián, Junio de 2021

Índice

Resumen	1
Abstract	2
1. Introducción	3
1.1. Los Sistemas Urbanos de Drenaje Sostenible (SUDS)	3
1.2. Metales pesados en suelos y sedimentos	6
1.2.1. Valores Indicativos de Evaluación (VIE)	8
1.3. Campus Bizia Lab y el proyecto "EHUsuds"	9
2. Objetivos	11
3. Apartado experimental	12
3.1. Muestreo	12
3.2. Pretratamiento de las muestras	15
3.3. Tratamiento y análisis de las muestras	16
3.3.1. pH	16
3.3.2. Conductividad eléctrica	17
3.3.3. Determinación de la materia orgánica (MO)	18
3.3.4. Determinación de Cu, Ni, Zn, Cd, Co, Pb, Mn, Fe y Cr	19
4. Resultados y discusión	23
4.1. Estudio de la calidad del método de análisis	23
4.1.1. Linealidad	23
4.1.2. Límites de detección	24
4.1.3. Exactitud	25
4.1.4. Precisión	26
4.2. Análisis de muestras reales	26
4.2.1. Propiedades físico-químicas	26
4.2.2. Contenido metálico de los suelos y sedimentos	29
4.3. Tratamiento de datos. Análisis de componentes principales (Principal Component Analysis, PCA)	34
5. Conclusiones	40
Conclusions	42
6. Bibliografía	44

Resumen

En este trabajo se ha estudiado la calidad ambiental respecto a la contaminación por metales pesados de los suelos y sedimentos del Campus Ibaeta. Para ello, se han determinado nueve metales pesados, ya que estos metales pueden contaminar el agua de escorrentía y pasar así a la cadena trófica, por lo que es importante conocer su concentración. Para la completa caracterización de los suelos y sedimentos, se han estudiado algunos parámetros físico-químicos como el pH, la conductividad eléctrica y la materia orgánica. Estos parámetros afectan a la infiltración de las aguas y, por tanto, conocerlos es esencial para planificar, entre otros aspectos, la posibilidad de implantar una red de drenaje en el Campus.

Los metales analizados en este trabajo mediante digestión por microondas y Espectroscopia de Absorción Atómica de llama (EAA) han sido Cobre, Níquel, Zinc, Cadmio, Cobalto, Plomo, Manganeso, Hierro y Cromo. Para el estudio de la calidad del método analítico utilizado los parámetros analizados han sido: la linealidad, los límites de detección (Cu: 0,77 mg/kg; Ni: 1,1 mg/kg; Zn: 1,2 mg/kg; Cd: 9,3 mg/kg; Co: 6,4 mg/kg; Pb: 8,0 mg/kg; Mn: 0,10 mg/kg; Fe: 0,31 mg/kg; Cr: 22 mg/kg), la exactitud (recuperación: 41,6-150%) y la precisión (RSD: 3-14%), concluyendo que el método es adecuado.

Con los resultados obtenidos, se ha realizado una comparación de los Valores Indicativos de Evaluación (VIE-A y VIE-B) con los correspondientes metales para cada uno de los suelos y sedimentos del Campus Ibaeta donde se ha podido observar una cierta alteración para casi todos los metales (Cu, Ni, Zn, Pb y Cr). También, se han comparado los resultados obtenidos para los suelos y sedimentos del Campus con los resultados de los suelos y sedimentos de otras partes del mundo con los que se ha podido observar variabilidad respecto al contenido metálico presente en los suelos y sedimentos. Por último, se ha realizado un tratamiento de los datos obtenidos mediante el análisis de componentes principales en el cual se ha observado que la muestra 2 (suelo) situada en la Plaza Oñati modifica mucho el modelo ya que es distinta al resto. Asimismo, en los sedimentos se han podido observar agrupaciones debidas al día de muestreo y a las condiciones previas a la recogida de muestras.

Palabras clave: suelos, sedimentos, metales pesados, parámetros físico-químicos, red de drenaje, Valores Indicativos de Evaluación.

Abstract

In the present work, the environmental quality of the soils and sediments of the Ibaeta Campus has been studied with respect to heavy metal contamination. For this purpose, nine heavy metals were determined, as these metals can contaminate runoff water and thus enter the trophic chain. Therefore, it is important to know their concentration. For the complete characterization of the soils and sediments, some physicochemical parameters such as pH, electrical conductivity and organic matter have been studied.

The metals analyzed by microwave digestion and flame Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) were Copper, Nickel, Zinc, Cadmium, Cobalt, Lead, Manganese, Iron and Chromium. For the validation of the analytical method used the parameters studied were: linearity, the limits of detection (Cu: 0,77 mg/kg; Ni: 1,1 mg/kg; Zn: 1,2 mg/kg; Cd: 9,3 mg/kg; Co: 6,4 mg/kg; Pb: 8,0 mg/kg; Mn: 0,10 mg/kg; Fe: 0,31 mg/kg; Cr: 22 mg/kg), accuracy (recovery: 41,6-150%) and precision (RSD: 3-14%), concluding that the method is adequate.

With the results obtained, a comparison was made of the Indicative Evaluation Values (VIE-A and VIE-B) with the corresponding metals for each of the soils and sediments of the Ibaeta Campus, where a certain alteration was observed for almost all metals (Cu, Ni, Zn, Pb and Cr). The results obtained for the soils and sediments of the Campus have also been compared with those of the soils and sediments from other parts of the world in which it has been identified variability in terms of heavy metal content. Finally, a data treatment has been done by Principal Component Analysis in which it has been determined that sample 2 (soil), located in Oñati Square, modifies the model significantly considering that it is different from the rest. Likewise, sample groupings in the sediments were observed due to the day of sampling and previous conditions to sample collection.

Key words: soils, sediments, heavy metals, physicochemical parameters, drainage network, Indicative Assessment Values.

1. Introducción

1.1. Los Sistemas Urbanos de Drenaje Sostenible (SUDS)

El agua en la naturaleza no permanece estática, presenta una movilidad constante en la cual se definen diferentes etapas. Éstas por su forma de asociarse, generan un ciclo, ya que su inicio ocurre donde posteriormente concluye. El ciclo hidrológico (Figura 1) es el proceso mediante el cual se efectúa el abastecimiento de agua para los seres vivos. Se basa en que toda gota de agua, en cualquier momento en que se considere, recorre un circuito cerrado. Este recorrido puede finalizar por distintas vías puesto que, el ciclo hidrológico no presenta un único camino ^[1].

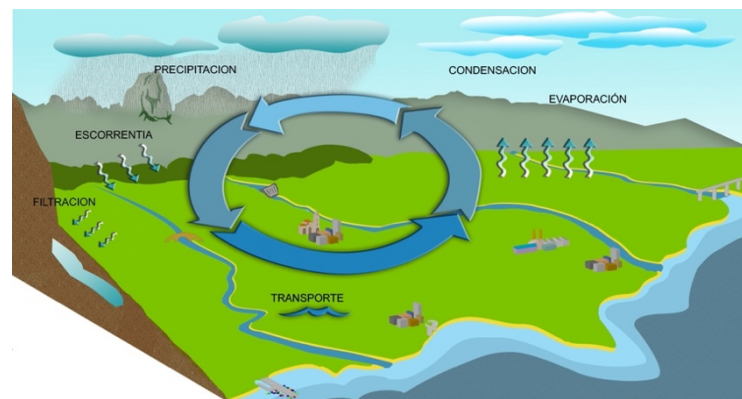


Figura 1. Representación esquemática del ciclo hidrológico ^[2].

Durante la precipitación el agua puede iniciar su retorno hacia la atmósfera, puesto que en su caída se evapora y una parte de ella no llega al suelo; otra parte, queda interrumpida en diferentes superficies desde donde parte se evapora regresando también a la atmósfera y parte llega hasta el suelo y se infiltra. El agua que cae directamente al suelo será la que recorra debidamente el ciclo hidrológico. Una parte de esta agua de lluvia puede caer sobre superficies líquidas (ríos, lagos, presas etc.), otra parte se extenderá por la superficie dando lugar a una escorrentía que llega a los cauces de los ríos y, a través de éstos, al mar. Finalmente, desde la superficie del mar y desde el resto de superficies líquidas hay otra etapa de evaporación que cierra el ciclo ^[1]. Sin embargo, cuando el ser humano necesita hacer uso del agua es cuando alteramos el ciclo natural de ésta y creamos infraestructuras de tratamiento, canalización y distribución para usarla para nuestro beneficio, y después devolverla a la naturaleza. Al fin y al cabo, el ciclo urbano del agua es una alteración del ciclo natural del agua.

En zonas urbanas en las que la superficie pavimentada es muy elevada el agua de lluvia no tiene posibilidad de infiltración por lo que predomina la escorrentía superficial. Por lo tanto, el proceso de urbanización y producción de una ciudad, se ha demostrado que es insostenible debido al elevado e incorrecto consumo de suelo, agua y energía. Desde

muchos ámbitos se reivindica la necesidad de un cambio en la construcción de las ciudades, y en concreto, en la gestión del agua. Hoy en día es indudable la necesidad de entender las aguas pluviales urbanas como un elemento clave para la distribución territorial y el diseño arquitectónico y urbano. Igualmente, es necesario asegurar que el agua esté integrada en la planificación y el diseño de las ciudades para ofrecer mayor resistencia al cambio climático, habitabilidad y eficiencia. En concreto, esa integración se consigue por medio de los Sistemas Urbanos de Drenaje Sostenible (SUDS), ya que son sistemas que permiten que el agua de lluvia se infiltre (al suelo y al acuífero) mediante la rehabilitación de los procesos hidrológicos previos al desarrollo urbanístico^[3].

Según Kamali et al. (2017), "cerca de un 46% de la contaminación de los cuerpos de agua superficiales está relacionada con la escorrentía urbana"^[4]. Por lo tanto, la gestión adecuada de ésta es imprescindible para el buen mantenimiento de los cuerpos de agua superficiales^[5]. Así pues, los SUDS, forman parte de las nuevas estrategias de mejora de la gestión y funcionamiento del ciclo del agua a nivel urbano^[6].

Mediante la implantación de los SUDS, se pretende que la respuesta hidrológica de una zona urbanizada sea lo más semejante posible a la que presentaba en su estado original, es decir, antes de ser sometida al proceso de urbanización. De forma que sea posible minimizar los impactos del desarrollo urbanístico con respecto a la cantidad y calidad de la escorrentía, por medio de la activación de mecanismos de infiltración, transporte y retención de agua^[7].

Uno de los procesos que afecta a la calidad del agua infiltrada es la filtración. Es un proceso en el cual las partículas transportadas por el agua pueden ser retenidas en el suelo o sedimento, mejorando así la calidad del agua infiltrada, aunque las partículas retenidas pueden descomponerse con el tiempo, liberando lentamente las sustancias que las componen tales como, materia orgánica, nutrientes y metales. De modo que, la infiltración del agua en el suelo y sedimento, es un aspecto clave para el funcionamiento de estos sistemas. Sin embargo, tal y como se explicará más adelante, la acumulación de contaminantes en las superficies urbanas y en el suelo, es un riesgo para la salud de los ecosistemas y los seres humanos^[5].

Además, esta acumulación reduce la velocidad de infiltración del agua, aumentando así la probabilidad de generación de escorrentía^[5].

Definimos entonces los SUDS como elementos en la red de drenaje urbana que permiten recoger, transportar, descontaminar, retener, infiltrar y evacuar el agua de lluvia de una forma sostenible mediante el empleo de procesos naturales, para así poder

renaturalizar el ciclo urbano del agua [7]. De acuerdo con su definición, los SUDS proporcionan una serie de beneficios fundamentales al medio ambiente urbano entre los que destacan [8]:

- **Mejora de la calidad del agua:** gestionando la calidad de la escorrentía para prevenir la contaminación. La calidad de la escorrentía depende fundamentalmente de la calidad de los sedimentos y partículas que arrastre. Cuanto mayor sea el recorrido del agua de escorrentía en una zona urbana será más probable que arrastre sedimentos que afecten a su calidad. Por lo tanto, para que la calidad del agua infiltrada sea la mejor posible, es importante que el agua de lluvia no pase por zonas en las que se acumula sedimento potencialmente contaminado y que se infiltre lo antes posible. Este es el punto en el que el presente trabajo profundiza.
- **Reducción del volumen o de la velocidad de la cantidad de agua:** mediante el control de la cantidad de escorrentía para poder soportar la gestión del riesgo de inundación y mantener y proteger el ciclo natural del agua.
- **Amenidad:** aportando instalaciones o servicios útiles y agradables a la sociedad.
- **Biodiversidad:** manteniendo y creando mejores lugares para la naturaleza.

Los pavimentos permeables son una infraestructura que forma parte de los SUDS ya que favorecen la infiltración del agua de lluvia en entornos urbanos, de forma que restablecen el ciclo natural del agua. Por lo tanto, contribuyen a reducir la escorrentía superficial en entornos urbanos, aumentando así la recarga de aguas subterráneas [5]. Del mismo modo, controlan la producción de escorrentía en el origen, reducen los impactos negativos en los sistemas de alcantarillado, moderan el efecto isla de calor (efecto en el que la temperatura en el interior de las ciudades es superior a la correspondiente en sus entornos adyacentes, con diferencia más notoria en época de verano) [9], y favorecen la infiltración de agua en el suelo, cuya calidad es mucho mejor que la generada en un pavimento impermeable [5] (Figura 2).

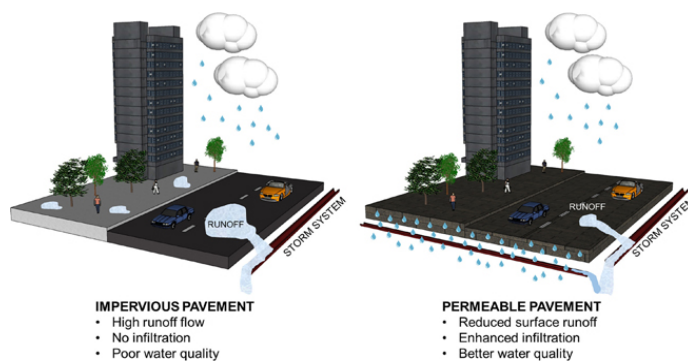


Figura 2. Diferencias entre un pavimento permeable e impermeable [5].

Por lo tanto, los pavimentos permeables, aportan los tres primeros beneficios previamente mencionados de los SUDS y el cuarto, de forma indirecta, a través de la mejora de la calidad del agua reubicada en el medio acuático. Sin embargo, hay varios aspectos que quedan por estudiar como la influencia del régimen de lluvias, la intensidad de las mismas y el nivel de contaminación previo a la lluvia; además del comportamiento hidráulico y la calidad del agua infiltrada, ya que el lavado de los materiales que componen las diferentes capas de los pavimentos permeables, también afecta a la naturaleza del agua que se infiltra. Así pues, el estudio de la respuesta de los pavimentos permeables a acontecimientos de alta intensidad de lluvia es crucial para demostrar su capacidad de afrontar futuros desafíos relacionados con el cambio climático, ya que el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC) ^[10] prevé que los eventos de precipitación extrema serán más intensos y frecuentes en muchas regiones ^[5].

En cuanto al desarrollo sostenible de los SUDS, es fundamental considerar los aspectos económicos, sociales y medioambientales de forma que los tres puedan coexistir simultáneamente. Por ello, se plantea para el diseño de las ciudades desde el punto de vista del drenaje, el triángulo de la sostenibilidad (Figura 3), concepto adoptado en la cumbre de Río de 1992 y reflejado en el documento "Informe Brundtland (1987)", el cual trata de considerar equilibradamente los tres aspectos más relevantes que deben tenerse en cuenta a la hora de diseñar los SUDS. Estos aspectos están relacionados con la cantidad de agua, su calidad y el servicio que ofrece a la sociedad ^[6,11].

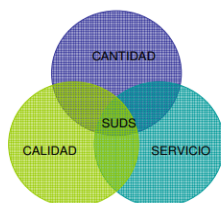


Figura 3. Triángulo de sostenibilidad en el drenaje urbano ^[6].

1.2. Metales pesados en suelos y sedimentos

Durante las últimas décadas, el rápido desarrollo urbano junto con las actividades industriales para la vida humana moderna han requerido diversas actividades antropogénicas, entre ellas las operaciones industriales, los procesos municipales, las actividades de construcción y las emisiones de tráfico. Con los años, esas actividades antropogénicas han originado una extensa contaminación en diversos compartimentos ambientales urbanos incluidos el suelo superficial, el sedimento y el agua en los entornos terrestres de las principales ciudades del mundo, que, en consecuencia, han afectado nocivamente a los ecosistemas y a la salud humana. Los compartimentos ambientales urbanos representan diferentes fuentes de contaminantes, y averiguar las contribuciones

cuantitativas de las fuentes de contaminación a la matriz del medio ambiente urbano es fundamental para su correspondiente regulación y remediación^[12]. En esos entornos, los metales pesados son los contaminantes que más preocupan debido a su extendido uso por la sociedad, su naturaleza no biodegradable y los posibles efectos nocivos para la biosfera cuando su presencia es excesiva^[13].

Los metales pesados son principalmente metales de transición entre los que se incluyen plomo, arsénico, mercurio, cadmio, zinc, plata, cobre, hierro, cromo, níquel, manganeso y cobalto entre otros. Pese a que no hay una definición precisa sobre lo que es un metal pesado, la densidad y el peso atómico se consideran en la mayoría de los casos como factores determinantes. Son elementos químicos bioacumulables; dado que se almacenan y sus concentraciones aumentan a medida que se avanza en la cadena trófica, y difícilmente biodegradables, que en ocasiones pueden causar problemas de toxicidad en niveles de concentración que pueden resultar perjudiciales para el medio ambiente y la salud humana^[14].

Los metales pesados deben considerarse como principales contaminantes presentes en los suelos y sedimentos, que pueden incorporarse en ambos de forma natural, por medio de la meteorización de las rocas, o mediante actividades antrópicas. Una vez que los metales se incorporan al suelo o sedimento, pueden ser retenidos, pero también pueden ser activados por diferentes procesos biológicos y mecanismos químicos. Son muchos los factores que afectan a la incorporación de los metales pesados en el suelo y sedimento, como las propiedades físico-químicas del propio suelo/sedimento: pH, conductividad y materia orgánica^[15]. Por consiguiente, el enriquecimiento de metales pesados en el suelo y el sedimento ha sido correctamente documentado en la literatura científica^[13].

Una vez que estos metales pesados se acumulan en los diferentes suelos y sedimentos, pueden ser absorbidos por las plantas y de este modo incorporarse a las diferentes cadenas tróficas^[15]. De hecho, los metales y metaloides, en ocasiones considerados elementos traza (< 100 µg/g), pueden llegar al organismo de los seres humanos por medio de la ingestión de agua, comida y suelo, el contacto con la piel o la respiración^[16]. Así pues, la Agencia de Protección Medioambiental de E.E.U.U. (EPA) ha calculado que la ingesta media de suelo diaria es de 200 mg/día para los niños de entre 1 y 6 años y de 100 mg/día para personas con edades comprendidas entre 7 y 70 años (US EPA, 2007)^[17]. Por lo tanto, la ingesta de partículas del suelo es una de las vías de exposición que contribuyen en mayor medida sobre el riesgo total^[18]. Entiendo el riesgo total como la probabilidad de que un contaminante presente en el suelo entre en contacto con algún receptor con consecuencias adversas para la salud de las personas o el medio ambiente (Ley 1/2005)^[19].

Resulta necesario señalar que el sedimento puede contribuir a alterar las condiciones de salud. Las partículas de sedimento presentan un tamaño pequeño y a su vez, pueden ser fácilmente inhaladas, ingeridas y expuestas a través del contacto dérmico. Una exposición a corto plazo podría provocar reacciones alérgicas, tos y ataques de asma incrementando así el número de incidencias y los ingresos hospitalarios debido a enfermedades pulmonares severas. Mientras que, una exposición a largo plazo supone un aumento de vulnerabilidad a infecciones respiratorias, al cáncer, a la presencia de defectos al nacer, a enfermedades cardiovasculares, al deterioro del sistema nervioso central y a la muerte. En consecuencia, la contaminación por sedimento es un aspecto relevante para la salud en muchos países en proceso de desarrollo. Así, la evaluación de los riesgos para la salud humana, es importante para poder valorar los efectos de los metales pesados en las partículas de sedimento durante un período de tiempo determinado^[20].

Por ello, es imprescindible conocer el contenido total de los metales pesados en los suelos y sedimentos, lo cual nos permite conocer su abundancia y distribución^[15].

1.2.1. Valores Indicativos de Evaluación (VIE)

Actualmente, el análisis de suelos y sedimentos es una tarea analítica indispensable para poder evaluar la calidad de éstos y poder así establecer normativas de seguridad en caso de estar contaminados^[15].

Existe una normativa, Ley 4/2015, del 25 de junio, para la prevención y corrección de la contaminación del suelo, que tiene como objetivo proteger el suelo y sedimento de la Comunidad Autónoma del País Vasco, previniendo la alteración de sus características químicas proveniente de acciones de origen antropogénico^[21].

En ella se reflejan como Valores Indicativos de Evaluación (VIE), aquellos valores relacionados a concentraciones de sustancias químicas que constituyen el sistema de estándares de la calidad del suelo y sedimento^[21]. Están definidos en función de los riesgos potenciales, diferenciándose dos estándares diferentes^[22]:

- **Valor Indicativo de Evaluación A (VIE-A):** estándar correspondiente con el límite superior del rango de concentraciones en el que un elemento se encuentra de forma natural en los suelos y sedimentos. Dichos valores se recogen en la Tabla 1.

Tabla 1. Valores Indicativos de Evaluación A de algunos metales^[21].

Metal	VIE-A (mg/kg)
Arsénico	23
Bario	80
Cadmio	0.8
Cobalto	6
Cobre	10
Cromo	25
Mercurio	0.3
Molibdeno	0.6
Níquel	12
Plomo	16
Zinc	50

- **Valor Indicativo de Evaluación B (VIE-B):** estándar que señala la concentración de un elemento en el suelo y sedimento, por encima de la cual el suelo/sedimento está alterado y cabe la posibilidad de que esté contaminado. El VIE-B se define para los distintos usos del suelo tal y como puede observarse en la Tabla 2.

Tabla 2. Valores Indicativos de Evaluación B de metales en función del uso del suelo/sedimento^[21].

Metal	VIE-B (mg/kg)				
	Industrial	Parque público	Urbano	Área de juego infantil	Otros usos
Arsénico	200	30	30	30	30
Cadmio	50	25	8	5	5
Cromo	550	400	200	90	200
Mercurio	40	15	4	4	4
Molibdeno	750	250	75	75	75
Níquel	800	500	150	110	110
Plomo	1000	450	150	120	120

1.3. Campus Bizia Lab y el proyecto "EHUsuds"

Campus Bizia Lab es un programa de la Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU) que comenzó en octubre de 2017 con el objetivo de responder a retos de sostenibilidad dentro de la propia Universidad mediante la colaboración de personal administrativo y de servicios, estudiantes y profesorado. Este programa es una iniciativa proveniente del Proyecto Erasmus University Educators for Sustainable Development en el que participó la UPV/EHU entre los años 2013 y 2016 y pretende utilizar el propio Campus como laboratorio^[23].

Hasta ahora, se han realizado tres ediciones y en octubre de 2020 comenzó la cuarta edición que finalizará en septiembre de 2021. Cada una de las ediciones de Campus Bizia Lab consta de un proceso de investigación en el cual el alumnado desarrolla una práctica

con la ayuda del profesorado. Esta práctica es de carácter educativo y el trabajo realizado quedará plasmado a través de Trabajos Fin de Grado (TFG) y Trabajos Fin de Máster (TFM). Además, los estudiantes que forman parte del Programa Campus Bizia Lab están distribuidos en los tres Campus (Guipúzcoa, Vizcaya, Álava) y en diversos grados y posgrados^[23].

En este contexto, este trabajo se engloba dentro del programa Campus Bizia Lab 2020-2021 y concretamente pertenece al proyecto EHUsuds.

Al respecto, EHUsuds tiene como objetivo analizar la viabilidad de implantación de SUDS en los Campus de Guipúzcoa (Ibaeta) y Vizcaya (Leioa) de la UPV/EHU, tanto a nivel de espacio público como en lo que se refiere a los edificios de la propia universidad, de manera que se reduzca el impacto de la urbanización de los Campus en el ciclo del agua y mejore la calidad ambiental y el paisaje de los mismos. Para ello, se han establecido diferentes objetivos: i. analizar la situación actual de los Campus en cuanto a la calidad de los suelos/sedimentos y así poder decidir cuáles son los mejores lugares para implementar los SUDS; ii. gestionar las aguas pluviales en lo que respecta a las redes de saneamiento y a las características del terreno y de los edificios; iii. estudiar la extensión, calidad y el vínculo presente entre las zonas verdes para poder mejorar su funcionalidad y conectividad. Una vez estudiados estos factores, se desarrollarán propuestas para conseguir los objetivos mencionados y se evaluará el beneficio previsible de ellas. Dichos beneficios pueden ser en términos de agua no aportada a la red por infiltración o reutilización, por retención del agua aportada, por mejora de la calidad del agua vertida, por reducción del efecto isla de calor, por aumento de la calidad y amenidad del espacio público... Por último, se van a dar a conocer estas técnicas entre la población universitaria además de concienciar de la importancia de planificar la ciudad de forma unificada en cuanto al espacio público y a la infraestructura.

2. Objetivos

Teniendo en cuenta que algunas actividades antrópicas pueden generar metales pesados (de variable toxicidad) acumulables en los suelos y sedimentos de las zonas urbanas a lo largo del tiempo, el objetivo principal de este trabajo es estudiar el estado ambiental de los suelos y sedimentos del Campus Ibaeta, para conocer la calidad de éstos y proponer lugares adecuados para la futura implantación de los SUDS.

Para ello, se ha determinado el contenido de metales (Cu, Ni, Zn, Cd, Co, Pb, Mn, Fe y Cr) en suelos y sedimentos de la UPV/EHU y además se han analizado algunos parámetros físico-químicos como el pH, la conductividad eléctrica y la materia orgánica.

Asimismo, se fijaron los siguientes subobjetivos:

- Validar el método analítico utilizado analizando los siguientes parámetros de calidad para cada metal: linealidad, límites de detección, exactitud y precisión.
- Aplicar el método analítico en muestras reales de los suelos y sedimentos del Campus Ibaeta.
- Realizar un estudio comparativo de los resultados obtenidos en los suelos y sedimentos de Ibaeta con los encontrados en otras partes del mundo.
- Hacer uso de una técnica estadística como el análisis de componentes principales (PCA), para tener más información sobre la relación entre muestras y variables a estudiar.

3. Apartado experimental

3.1. Muestreo

Para llevar a cabo este estudio se realizó un muestreo de suelos y sedimentos que abarcó todo el Campus Ibaeta. De esta manera, se recogieron nueve muestras de suelo y ocho de sedimento a lo largo de todo el campus, una de cada punto de muestreo. Los muestreos se realizaron el día 30 de septiembre (muestras 1A-9) y los días 8 (muestras 10-12) y 9 (muestras 13-16) de octubre, tras varios días sin llover (ver Tabla 3).

Tabla 3. Datos de temperatura media, precipitación máxima y total correspondientes a los días previos y a los días de muestreo, recogidos en la estación Meteorológica de Miramón C017 ^[24].

Fecha	T media (°C)	Precipitación máxima diaria (l/m ²)	Precipitación total (l/m ²)
18/09/2020	23,2	0,1	0,2
19/09/2020	19,8	2,3	9,7
20/09/2020	18,8	-	-
21/09/2020	17,7	3,7	18,7
22/09/2020	18,5	-	-
23/09/2020	18,5	1,2	5,4
24/09/2020	16,7	1,9	22,1
25/09/2020	12,0	2,2	23,7
26/09/2020	13,2	6,9	35,1
27/09/2020	12,7	0,1	0,1
28/09/2020	14,0	-	-
29/09/2020	13,7	-	-
30/09/2020	14,7	-	-
Media/Total	16,4	6,9	115
1/10/2020	14,9	0,5	1,8
2/10/2020	11,8	1,6	27,6
3/10/2020	11,1	1,3	32,4
4/10/2020	12,0	1,8	9,0
5/10/2020	13,1	0,5	3,5
6/10/2020	16,8	0,3	0,9
7/10/2020	16,1	1,0	13,9
8/10/2020	16,6	-	-
Media/Total	14,1	1,8	89,1
9/10/2020	16,0	0,2	0,3
Media/Total	14,3	1,8	89,4

En la Figura 4 se representan los puntos de muestreo seleccionados en el Campus. Mientras que la Tabla 4 recoge la descripción junto con la localización GPS de los diferentes puntos de muestreo.

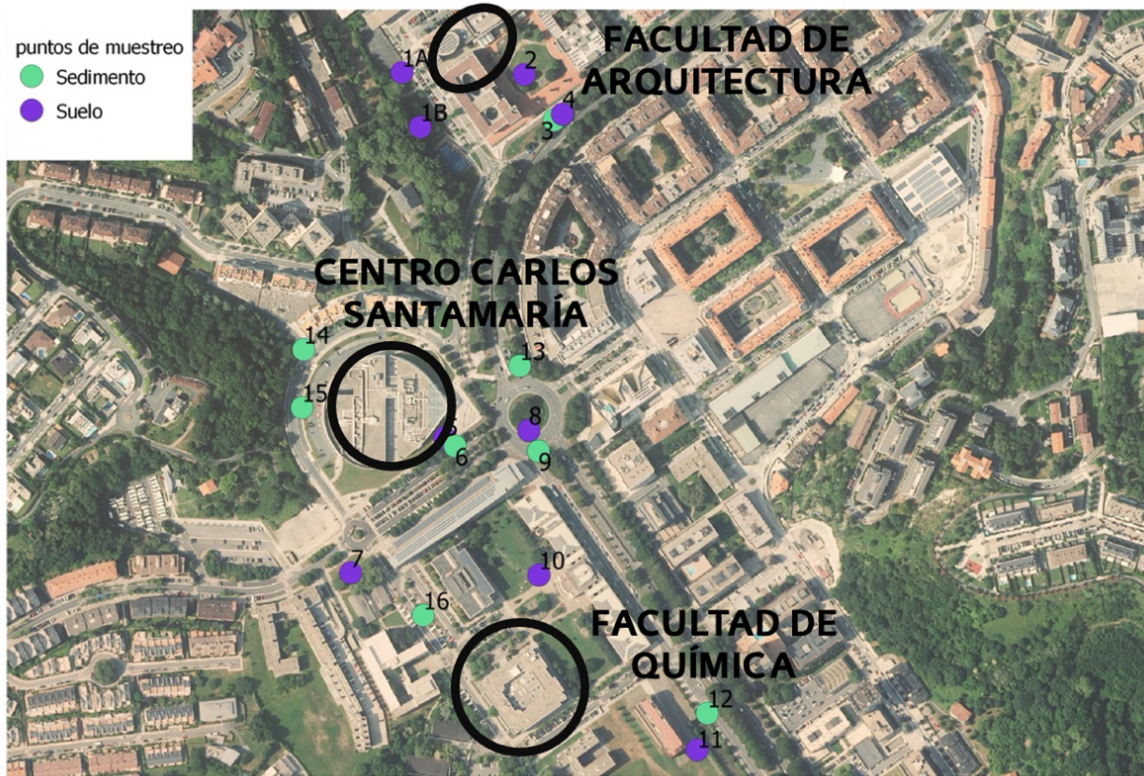


Figura 4. Puntos de muestreo seleccionados en el Campus Ibaeta.

Tabla 4. Descripción y localización GPS de los puntos de muestreo.

Muestra	Tipo de muestra	Localización	X UTM *	Y UTM *
1A	suelo	Carretera Kirolgunea	580279	4796116
1B	suelo	Zona árboles Kirolgunea	580294	4796060
2	suelo	Arquitectura, Plaza Oñati	580396	4796105
3	sedimento	Arquitectura	580408	4796040
4	suelo	Punto medio entre carretera y arquitectura	580408	4796040
5	suelo	Centro Carlos Santamaría	580317	4795760
6	sedimento	Centro Carlos Santamaría	580326	4795748
7	suelo	Residencia Universitaria Manuel Agud Querol	580225	4795644
8	suelo	Rotonda Plaza Europa	580394	4795765
9	sedimento	Rotonda Plaza Europa	580404	4795742
10	suelo	Ibaeta centro	580402	4795629
11	suelo	Edificio Joxe Mari Korta	580561	4795470
12	sedimento	Edificio Joxe Mari Korta	580562	4795506
13	sedimento	Frente a Escuela de Ingeniería	580396	4795791

Caracterización de muestras de suelo y sedimento recogidas en el Campus de Ibaeta (UPV/EHU)

14	sedimento	Parte trasera Centro Carlos Santamaría	580184	4795847
15	sedimento	Zona coches parte trasera Centro Carlos Santamaría	580179	4795770
16	sedimento	Entre Facultad de Derecho y Facultad Informática	580293	4795591

* UTM, Universal Transverse Mercator: Sistema de coordenadas de proyección cartográfico, basado en la proyección cartográfica de Mercator, con el cual se pueden referenciar puntos sobre la superficie terrestre. Sus unidades son los metros a nivel del mar^[25].

La Figura 5 recoge diferentes imágenes correspondientes con la recogida de muestras en algunos de los puntos de muestreo.



1A



1B



3



4



8



9



10



11



12

Figura 5. Imágenes del muestreo en diferentes puntos.

Para la recogida de las muestras de suelo, se utilizó una pequeña azada y el muestreo se realizó hasta los primeros centímetros de profundidad (0-5 cm) de los suelos. Antes de recoger el suelo, se retiró la capa superficial de hierba. Para las muestras de sedimento, se empleó una escoba y pala pequeñas y el muestreo se realizó en el borde de la carretera. Posteriormente, y con sumo cuidado, las muestras se transfirieron a diferentes bolsas Zip para su correcto almacenamiento, posterior etiquetado y finalmente, su traslado al laboratorio.

3.2. Pretratamiento de las muestras

Antes de los análisis, para garantizar la sequedad completa, las muestras se secaron a temperatura ambiente encima de papel filtrante dentro de una campana durante una semana aproximadamente. Una vez secas, se tamizaron para así conseguir el tamaño de la partícula de suelo/sedimento adecuado. En este caso se trabajó con un único tamaño de partícula de suelo y sedimento: el menor a 2 mm. Para ello, se utilizó un tamiz "nº R72", (Cisa Cedacería Industrial S.L., Barcelona) (Figura 6) con una malla de 2 mm para la eliminación de la parte más gruesa (que incluía también piedras y raíces). Hasta su posterior análisis, los suelos y sedimentos se almacenaron en bolsas Zip y finalmente, se guardaron en un armario a temperatura ambiente.



Figura 6. Tamiz "nº R72".

3.3. Tratamiento y análisis de las muestras

3.3.1. pH

El pH es una propiedad química de gran importancia ya que afecta al desarrollo de los seres vivos. Es una medida de la actividad de los iones hidrógeno (H^+) del suelo. Al igual que sucede en el suelo, la concentración de iones hidrógeno, es esencial en los procesos físicos, químicos y biológicos del sedimento ^[26].

La medición del pH en el suelo es una herramienta útil para tomar decisiones de gestión referentes a el tipo de plantas apropiadas de acuerdo con su ubicación o la posible necesidad de modificar el pH del suelo. Asimismo, es un indicador de la disponibilidad de nutrientes en las plantas ^[27]. La mayoría de los metales tienden a estar más disponibles a pH ácido excepto As, Mo, Se y Cr, los cuales tienden a estar más disponibles a pH alcalino. Por otra parte, algunos metales pueden estar diluidos en el suelo en forma de aniones solubles. Tal es el caso de los siguientes metales y metaloides: Se, V, As, Cr. De tal forma que, la adsorción de los metales pesados está fuertemente condicionada por el pH del suelo y, por tanto, también su solubilidad ^[28].

Para determinar el pH se preparó una suspensión 1:5 de suelo/sedimento: agua bidestilada. Para ello, se pesaron 5 g de suelo/sedimento (<2 mm) en un vial y se adicionaron 25 mL de agua bidestilada. A continuación, se agitó la mezcla durante 1 hora en un agitador de cuna, y tras centrifugar la suspensión durante 5 minutos, se midió el pH en la disolución acuosa mediante el pH-metro ^[29].

En este análisis se utilizaron un agitador de cuna "HS 250", (Janke & Kunkel. Ika ®- Labortechnik, Alemania) (Figura 7), una centrífuga "P Selecta", (J.P Selecta S.A., Barcelona) (Figura 8) y un pH-metro "pH METER BASIC 20, Crison", (Hach Lange Spain, S.L.U., Barcelona) (Figura 9), junto con soluciones tampón (pH 4 y pH 7) para calibrar el pH-metro.



Figura 7. Agitador de cuna "HS 250".



Figura 8. Centrífuga "P selecta".



Figura 9. pH-metro "pH METER BASIC 20, Crison".

3.3.2. Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica es la medida de la capacidad de una disolución para conducir la electricidad. Este parámetro está relacionado con los iones presentes, sus concentraciones total y relativa, la temperatura del líquido y el contenido en sólidos disueltos. En definitiva, la determinación de la conductividad eléctrica es una forma indirecta de medir la salinidad de un extracto de suelo/sedimento [26,27].

La medición de la conductividad se realizó mediante el uso de un conductímetro de sobremesa con célula de vidrio/platino. Del mismo modo que en el pH, se partió de una suspensión de 1:5 suelo/sedimento: agua bidestilada. Para ello, se pesaron 5 g de suelo/sedimento (<2 mm) en un vial y se añadieron 25 mL de agua bidestilada. En este caso, solo se mantuvo en agitación durante 30 minutos. En esta ocasión se dejó reposar la mezcla durante 15 minutos para la separación de las fases líquida y sólida. Para la calibración del conductímetro se preparó una disolución patrón de KCl (Panreac, 99,5-100,5%) 0,010 M. Tras el calibrado se midió la conductividad de las muestras [30].

Para la determinación de la conductividad se emplearon un conductímetro "Bench-4510, Jenway", (Cole-Parmer, UK) (Figura 10), un agitador de cuna "HS 250", (Janke & Kunkel. Ika ®-Labortechnik, Alemania) y agua bidestilada.



Figura 10. Conductímetro "Bench-4510, Jenway".

3.3.3. Determinación de la materia orgánica (MO)

La materia orgánica constituye una de las propiedades bioquímicas del suelo/sedimento de mayor interés, ya que suele considerarse como elemento que interviene en la calidad edáfica. La calidad del suelo se define como la capacidad específica que tiene un suelo para actuar en un ecosistema natural o antrópico según sus funciones^[31]. En efecto, este componente suele incidir de forma favorable en otras propiedades del suelo/sedimento, teniendo en cuenta que: aumenta la capacidad de intercambio catiónico, colabora con la neutralización del pH, favorece la retención de la humedad, induce la actividad microbiológica y favorece la liberación de nutrientes^[32]. La materia orgánica del suelo/sedimento consta de una mezcla de sustancias orgánicas de origen variado, como residuos de plantas y animales que se encuentran en distintas etapas de descomposición. Dado que la materia orgánica procede de residuos vegetales y animales, contiene todos los nutrientes esenciales, principalmente carbono, oxígeno e hidrógeno además de otros elementos minoritarios. Aunque se encuentran en pequeñas cantidades, estos nutrientes son muy importantes desde el punto de vista de la gestión de la fertilidad del suelo. Asimismo, se encuentran compuestos producidos químicamente a partir de la materia en descomposición, tales como enzimas, polisacáridos y compuestos aromáticos. La materia orgánica también cumple un importante papel en mejorar la estructura del suelo, formando agregados que mejoran la aireación y el almacenamiento del agua en el perfil del suelo, disminuyen la erosión y ayudan a evitar la compactación desproporcionada^[33]. De tal forma que, su análisis resulta fundamental ya que su presencia puede alterar el comportamiento de los suelos/sedimentos en determinados procesos.

La determinación de la materia orgánica se puede realizar de diferentes maneras. En este trabajo, se determinó a través del método de pérdida por ignición (LOI, *lost of ignition*), el cual está basado en determinar la pérdida de peso de una muestra de suelo/sedimento al someterla a temperaturas elevadas en un horno-mufla. Con estas temperaturas se logra una completa oxidación de la materia orgánica. Precisamente, este método permite determinar la materia orgánica total del suelo/sedimento^[34]. La cantidad de materia orgánica que tiene la muestra se expresará en forma de porcentaje.

Para ello se colocó un crisol de porcelana en la mufla y se calentó a 550°C durante 30 minutos. Tras el enfriamiento en el desecador hasta alcanzar la temperatura ambiente, se pesó (m_a) en la balanza analítica. A continuación, se adicionó al crisol 1 g de suelo/sedimento seco (m_b) y se calentó en la mufla durante 1 hora. Después de colocar el crisol en el desecador y una vez enfriado, se volvió a pesar (m_c) el crisol en la balanza analítica. La masa del residuo en el momento de la ignición, y, por tanto, la pérdida por ignición se considerará constante sí la masa obtenida (m_d) tras un nuevo periodo de media hora a 550°C en la mufla, no difiere en más del 0,5% del valor anterior ($m_c - m_a$). Por lo que,

mediante la introducción del crisol otra media hora extra, nos aseguramos de que se cumpliera con la condición previamente mencionada^[35].

En este análisis los materiales que se utilizaron en este caso fueron, un horno de mufla "Carbolite" (Instrumentación Científica Técnica, S.L., La Rioja) (Figura 11) y un desecador.



Figura 11. Horno de mufla "Carbolite".

3.3.4. Determinación de Cu, Ni, Zn, Cd, Co, Pb, Mn, Fe y Cr

Además de los parámetros físico-químicos citados anteriormente, los metales pesados en los suelos y sedimentos, tales como, el cobre, níquel, zinc, cadmio, cobalto, plomo, manganeso, hierro o cromo, son también indicadores de la calidad de los suelos y sedimentos. Por ello, en este trabajo se determinaron estos nueve metales para la completa caracterización de los suelos y sedimentos.

El primer paso para la determinación analítica de los metales en las muestras de suelo y sedimento fue realizar una previa digestión ácida de las muestras siguiendo el método EPA 3051A de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (definida como "digestión ácida asistida por microondas de sedimentos, lodos, suelos y aceites")^[36]. Brevemente, se pesaron 0,5 g de suelo/sedimento directamente en cada recipiente de teflón y se añadió una disolución de agua regia: 9 mL HNO₃ (65%, Panreac for analysis) y 3 mL HCl (37%, Panreac for analysis). Para la digestión de las muestras se utilizó un horno microondas "speedwave" (Berghof, Alemania) (Figura 12). El programa que se aplicó a las muestras incluía una primera rampa con una potencia máxima del 80% durante 7 min para alcanzar la temperatura establecida en el método (175°C). Una vez alcanzada la temperatura deseada se mantuvo otros 7 min para asegurar una adecuada digestión y después, se procedió a un enfriamiento gradual hasta alcanzar los 75°C. El tiempo total del proceso de digestión con la ayuda del horno microondas fue de 49 min. Tras el enfriamiento, los extractos se filtraron con jeringas y filtros de poro 0,45 μm, y se transfirieron a viales de

polietileno de 50 mL. Los blancos se prepararon de forma idéntica, pero sin incluir el suelo/sedimento. De esta manera se obtuvo una disolución líquida que posteriormente se analizó por Espectroscopia de Absorción Atómica de Llama, EAA, "Agilent 55B" (Agilent Technologies, USA) (Figura 13).

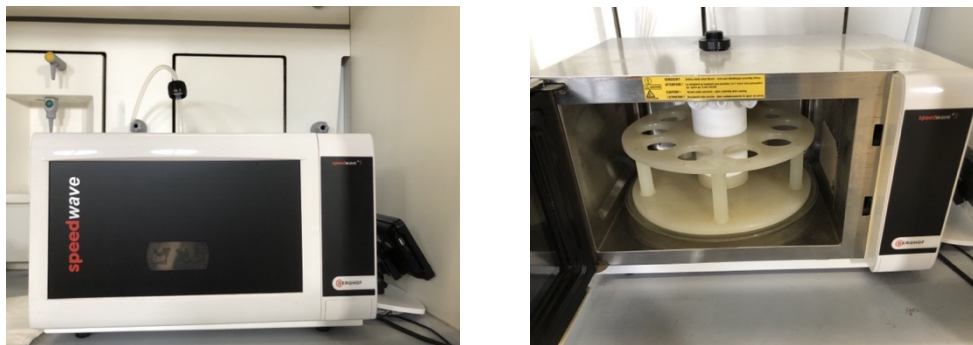


Figura 12. Digestor por microondas "speedwave".



Figura 13. Espectrofotómetro de absorción atómica "Agilent 55B".

La EAA está basada en la atomización del analito en una matriz líquida. Una vez preparadas las disoluciones de los correspondientes analitos, se introducen en el espectrofotómetro de absorción atómica en el cual el nebulizador transforma la muestra en un aerosol compuesto por una suspensión de partículas líquidas. Estas partículas son transportadas por un flujo gaseoso al quemador de premezcla, sobre el que se encuentra la llama y en el que finalmente, tiene lugar la atomización^[37].

En la absorción atómica, se utiliza un haz de luz monocromático específico del elemento a analizar. La luz se hace pasar a través del vapor de átomos previamente generado, midiéndose la radiación absorbida. La fuente de radiación empleada no es continua, ya que emite radiación de la misma longitud de onda que el pico de absorción del analito (ver Figura 14).

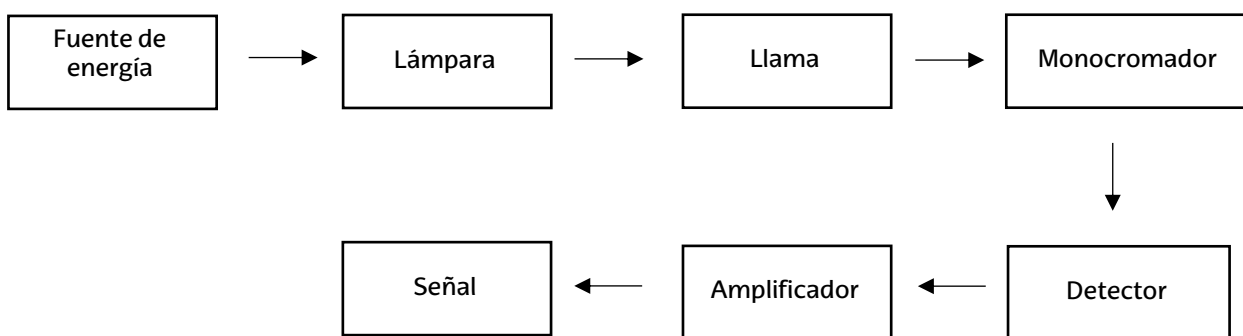


Figura 14. Esquema de las etapas de la absorción atómica.

Antes de proceder con el análisis de las muestras fue necesario ajustar las condiciones de medida características del elemento a analizar. Los parámetros ajustados se incluyen en la Tabla 5. Además, se utilizó una mezcla de acetileno-aire que era la responsable de originar la llama, la atomización y el transporte. Es importante asegurarse de que el flujo de acetileno esté entre 0-10 L/min, mientras que el del aire se encuentre entre 13,5-20 L/min [38]. Además, se utilizaron dos lámparas de cátodo hueco multielementales (Agilent Technologies, USA) (Figura 15) que llevan asociadas diferentes longitudes de onda y ranuras correspondientes a cada elemento. Con una de ellas se midieron Cu, Ni, Co, Mn, Fe y Cr, mientras que con la otra Zn, Cd y Pb.

Tabla 5. Condiciones de medida utilizadas para la cuantificación de cada elemento.

Metal	Corriente lámpara (mA)	Longitud de onda (nm)	Ranura del mechero (nm)
Cu	4	324,8	0,5
Ni	4	232,0	0,2
Zn	5	213,9	1
Cd	4	228,8	0,5
Co	7	240,7	0,2
Pb	5	217,0	1
Mn	5	279,5	0,2
Fe	5	248,3	0,2
Cr	7	357,9	0,2



Figura 15. Lámparas de cátodo hueco multielementales.

Asimismo, para poder determinar la concentración en la que se encuentra cada analito en las muestras es primordial medir previamente los calibrados correspondientes. Para la preparación de los calibrados se partió de la disolución multielemental concentrada de 100 mg/L de todos los elementos a analizar y se prepararon diferentes patrones. Los patrones preparados para cada elemento se encuentran en la Tabla 6.

Tabla 6. Concentración de los patrones preparados para la calibración de cada elemento a analizar por EAA.

Concentración (mg/L)	Cu	Ni	Zn	Cd	Co	Pb	Mn	Fe	Cr
0,05	x	x	x	x	x		x		
0,10			x		x				
0,25	x	x	x	x	x		x		x
0,50			x		x	x		x	
1,0	x	x	x	x	x	x	x	x	x
1,5	x	x		x			x		x
2,0	x	x		x		x	x	x	x
5,0						x		x	x
8,0						x		x	

Para la cuantificación por EAA, se realizaron los calibrados individualmente y acto seguido se midió la absorbancia de cada una de las muestras. Cada muestra se analizó tres veces. En algunos casos resultó necesario realizar diluciones debido a las altas concentraciones obtenidas.

Los reactivos utilizados se muestran a continuación:

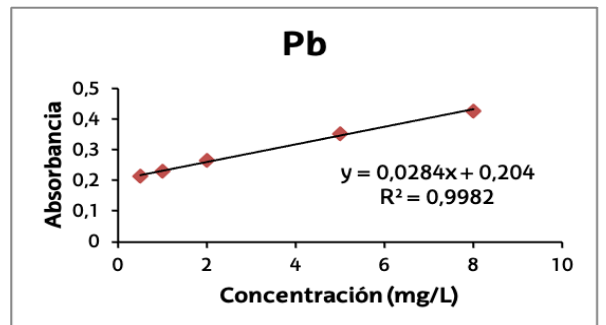
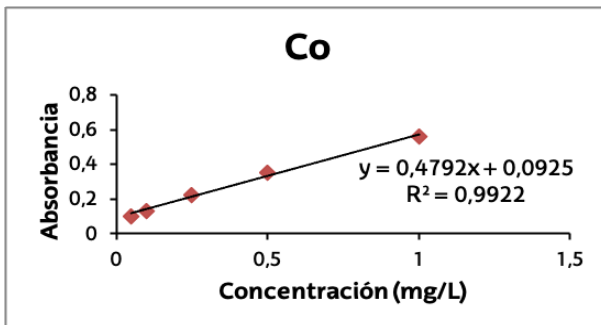
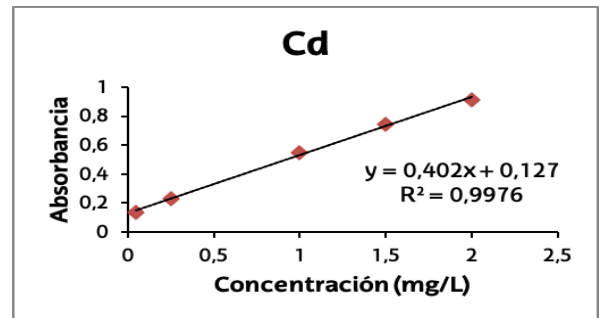
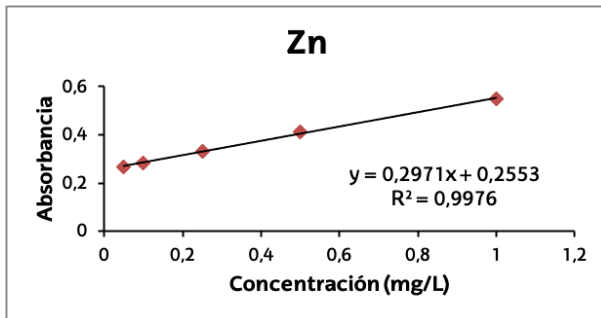
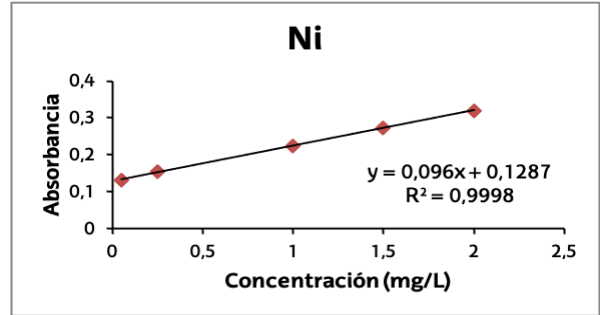
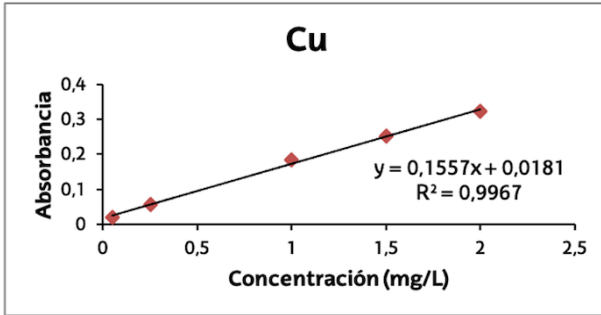
- Para preparar los patrones y sus calibrados se utilizaron patrones de 1000mg/L (Panreac, 99,8%) de Cu, Ni, Zn, Cd, Pb, Mn y Fe excepto para Co y Cr que se prepararon a partir de compuestos sólidos.
- Para preparar los patrones y calibrados de Co y Cr se prepararon patrones de 100 mg/L de Co y Cr partiendo de los sólidos $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, proanálisis) pesando 0,0248 g llevado a 50 mL con agua bidestilada y 100 mg/L $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Panreac, 97%) pesando 0,0385 g llevado a 50 mL con agua bidestilada.

4. Resultados y discusión

4.1. Estudio de la calidad del método de análisis

4.1.1. Linealidad

La linealidad indica la tendencia lineal que sigue una curva de calibrado proporcionando una relación entre la respuesta y la concentración obtenida del analito. Habitualmente se utiliza como criterio de la linealidad el coeficiente de determinación (R^2)^[37]. En la Figura 16 se muestran los calibrados obtenidos para cada elemento.



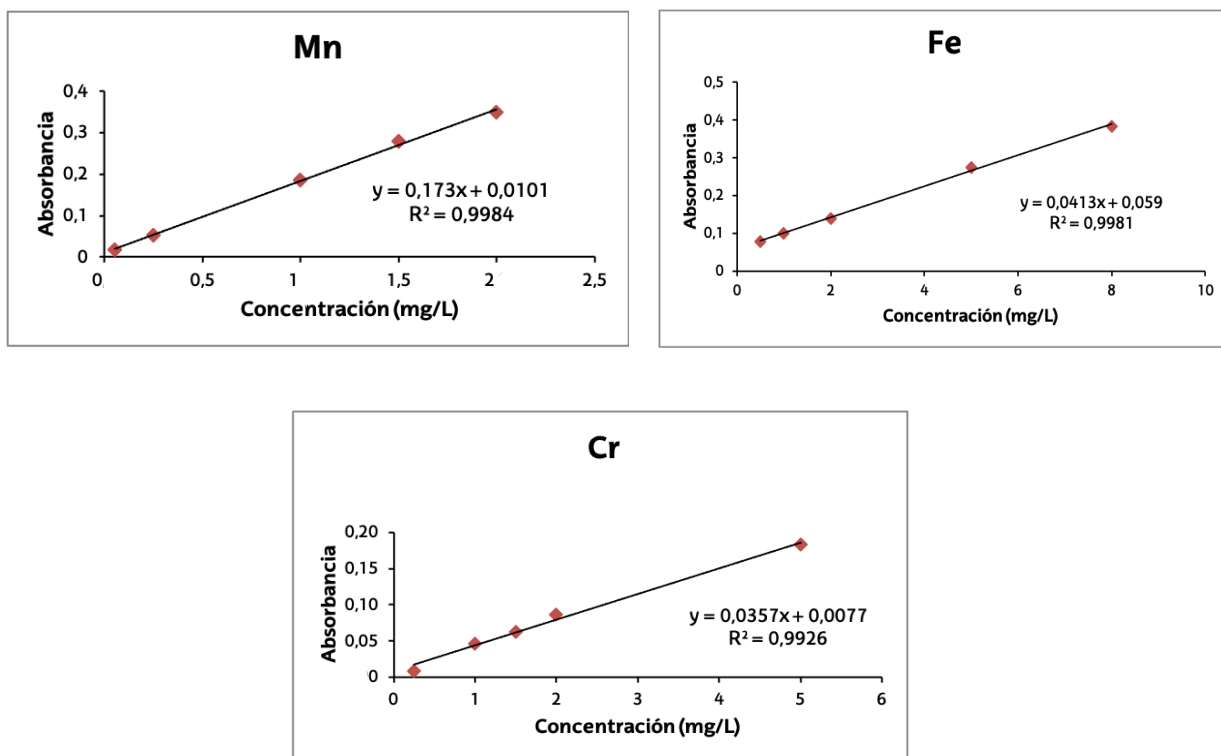


Figura 16. Representación gráfica de las absorbancias de los distintos patrones preparados para cada metal frente a sus concentraciones.

En todos los casos los valores son muy cercanos a 1 por lo que se considera que las curvas de calibrado tienen una tendencia lineal en los rangos de concentración definidos en cada caso [37].

4.1.2. Límites de detección

El límite de detección (LOD, *Limit Of Detection*) de un proceso analítico indica la cantidad mínima de analito que se puede detectar en la muestra [39].

Hay dos formas de calcular el límite de detección. La primera mediante la utilización de los datos de la regresión, haciendo uso de la desviación estándar y la pendiente, y la segunda de forma directa midiendo las señales repetidas de muestras blanco que no contienen analito y han sido sometidas al mismo procedimiento que las muestras reales [40].

En este análisis los límites de detección se calcularon haciendo uso de las señales de los blancos. Se obtuvieron por lo tanto LODs procedimentales. Seis muestras blanco se sometieron al mismo procedimiento analítico que las muestras reales y se analizaron mediante EAA. Se calculó para cada metal, el promedio de la señal del blanco (y_B) y la respectiva desviación estándar (s_B). Una vez obtenidos ambos valores se aplicó la Ecuación

1^[40]. Finalmente se obtuvieron las concentraciones de cada metal en los blancos, correspondientes a los valores del límite de detección.

$$\text{LOD} = y_B + 3,3s_B \quad (\text{Ecuación 1})$$

Tabla 7. Valores de LOD obtenidos tras el análisis de las muestras blanco.

Metal	Cu	Ni	Zn	Cd	Co	Pb	Mn	Fe	Cr
LOD (mg/L)	0,13	0,18	0,023	0,18	0,13	0,16	0,21	0,62	0,43
LOD (mg/kg)	0,77	1,1	1,2	9,3	6,4	8,0	0,10	0,31	22

4.1.3. Exactitud

La exactitud es la medida que expresa la diferencia entre el valor medio determinado para el analito en una muestra y el valor de referencia. Indica la presencia del error sistemático. Cuanto más se asemejen el valor medio y el de referencia, más exacto es el método. Este parámetro se puede medir de varias maneras, una de ellas, mediante el uso de material de referencia. Por ello, para estudiar la exactitud se realizó el análisis repetido (n=4) del material de referencia BCR-320 (de sedimento de río proporcionado por el *Institut for Reference Material and Measurements*, conocidos como BCR Reference Materials). Se compararon los valores certificados (mg/kg) con los obtenidos mediante este método analítico y se calcularon los porcentajes de recuperación.

Se prepararon las réplicas del material de referencia a las que se les aplicó el método analítico explicado en el apartado experimental. En la Tabla 8 se muestran los valores certificados para Cu, Ni, Zn, Pb y Cr en el BCR-320, junto con los resultados obtenidos tras los análisis.

Tabla 8. Determinación de la exactitud tras el análisis del material de referencia BCR-320 siguiendo el procedimiento analítico propuesto.

CRM	Cu	Ni	Zn	Pb	Cr
\bar{X} (mg/kg) *	61±9	113±10	154±13	18±5	115±18
Valor certificado (mg/kg)	44±1	75±1	142±3	42±2	138±7
%recuperación	139	150	109	41,6	83,3

* \bar{X} : Promedio de las concentraciones (mg/kg)

Los porcentajes de recuperación obtenidos con la metodología analítica aquí propuesta van desde un 41,6% en el caso del Pb hasta un 150% en el caso del Ni.

4.1.4. Precisión

La precisión, junto con la exactitud, es un parámetro para determinar la calidad de un método analítico. En este caso, indica la dispersión que presentan las diferentes mediciones en torno al valor medio. Su determinación se basa en medidas repetidas. En cualquier caso, existen distintos procedimientos para analizar la precisión de un método. En este análisis, la repetitividad del método se estudió como precisión intraensayo, también conocida como precisión intradiaria, que consistió en realizar las mismas operaciones de trabajo varias veces en un mismo día y utilizando el mismo equipo^[37]. Para estudiar la precisión intradiaria se hace uso de dos parámetros: el promedio de las concentraciones (\bar{X}) y la desviación estándar (SD). A partir de éstos, se calcula la desviación estándar relativa (RSD), Ecuación 2. En este caso, al igual que en la exactitud, se utilizaron los datos obtenidos tras el análisis repetido (n=4) del material de referencia BCR-320. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

$$\%RSD = \frac{SD}{\bar{X}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 2})$$

Tabla 9. Concentraciones de Cu, Ni, Zn, Pb, Mn, Fe, y Cr, valores medios, SD y RSD obtenidas tras el análisis repetido del material certificado BCR-320.

	Cu	Ni	Zn	Pb	Mn	Fe	Cr
CRM 1	58,5	-	148	14,7	197	28185	107
CRM 2	59,0	117	153	-	255	28204	111
CRM 3	66,3	113	159	18,7	204	32141	119
CRM 4	61,0	109	157	15,3	205	31570	123
\bar{X} (mg/kg)	61,2	113	154	16,2	215	30025	115
SD	4	4	5	2,2	27	2127	7
% RSD	6	3	3	14	13	7	6

La precisión oscila entre 3% en el caso del Ni y Zn y 14% para el Pb, la cual se puede considerar adecuada teniendo en cuenta la naturaleza de las muestras.

4.2. Análisis de muestras reales

4.2.1. Propiedades físico-químicas

A continuación, se detallan los resultados obtenidos para las propiedades físico-químicas (pH, conductividad y MO) analizadas en los suelos y sedimentos del Campus Ibaeta. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 10 en modo de intervalo de confianza (para n=3) al 95%.

Tabla 10. Resultados obtenidos tras el análisis del pH, conductividad y MO, representando los suelos en morado y los sedimentos en verde.

Muestra	Tipo de muestra	pH	Conductividad, $\mu\text{S}/\text{cm}$ (20°C)	MO (%)
1A	suelo	7,78±0,03	170±21	11±1
1B	suelo	7,95±0,03	166±21	11±1
2	suelo	7,20±0,03	158± 21	26±1
3	sedimento	7,8±0,2	161±10	5,5±0,2
4	suelo	7,45±0,03	165±21	13±1
5	suelo	7,51±0,03	148±21	11±1
6	sedimento	7,7±0,2	181±10	7,0±0,2
7	suelo	6,79±0,03	106±21	10±1
8	suelo	7,10±0,03	172±21	15±1
9	sedimento	7,7±0,2	112±10	10,7±0,2
10	suelo	8,05±0,03	133±21	5±1
11	suelo	7,42±0,03	169±21	13±1
12	sedimento	8,2±0,2	85±10	6,5±0,2
13	sedimento	8,2±0,2	92±10	5,5±0,2
14	sedimento	7,8±0,2	175±10	19,2±0,2
15	sedimento	8,3±0,2	78±10	6,2±0,2
16	sedimento	8,2±0,2	80±10	5,4±0,2

En cuanto al pH la media de los valores obtenidos es de 7,7. La muestra 7 es la que presenta el pH más bajo con un valor de 6,79 mientras que la muestra 15 es la que muestra el valor más alto, teniendo un pH de 8,3. En el caso de los suelos exceptuando las muestras 1A, 1B y 10, presentan un pH más ácido que los sedimentos. Respecto a los sedimentos, las muestras 3, 6, 9 y 14 ofrecen valores de pH más básicos que los suelos. Pero en general, comparando los dos tipos de muestras no se observan diferencias notorias en los valores de pH.

Así como se ha mencionado en el apartado experimental, la conductividad de una disolución depende de distintos factores. Uno de ellos es la temperatura de medida puesto que al elevarse la temperatura la conductividad también aumenta, pues al aumentar la temperatura en una disolución disminuye la viscosidad de ésta, y, a su vez, aumenta la capacidad de movilidad de los iones presentes ^[41]. Por ello, se ha establecido un consenso en el que los valores de conductividad se dan a 20°C. Por esta razón, es importante saber a qué temperatura exacta se ha realizado la medición de conductividad y luego mediante la Ecuación 3 hacer la corrección correspondiente, obteniendo así la conductividad a 20°C. Los factores de corrección se encuentran tabulados. En este caso, teniendo en cuenta la temperatura de cada medición, el valor de los factores de corrección que se han utilizado oscila entre 1,021 y 1,067.

$$\text{Conductividad (20°C)} = \text{Conductividad (T)} \times \text{factor de corrección} \quad (\text{Ecuación 3})$$

La media de los valores obtenidos para la conductividad es de 138 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Si observamos los datos de conductividad, se puede apreciar que la muestra 6 es la de mayor conductividad con un valor de 181 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y, por el contrario, la muestra 15 es la que menor

conductividad presenta teniendo un valor de 78 $\mu\text{S}/\text{cm}$. En el caso de los sedimentos, se aprecia una mayor variación en cuanto a los valores de conductividad obtenidos. Además, las muestras 3, 6 y 14, presentan valores superiores a los de el resto de sedimentos. En lo que respecta a los suelos, la variación no es tan notoria.

Por último, tal y como se ha mencionado anteriormente, para la determinación de la materia orgánica en las muestras de suelo y sedimento se empleó el método de pérdida por ignición. Conociendo los valores obtenidos en cada pesada (m_a , m_b , m_c) y sustituyéndolos en la Ecuación 4 conseguimos el porcentaje de materia orgánica^[34].

$$\%MO = \frac{(m_b - m_c)}{(m_b - m_a)} \times 100 \quad (\text{Ecuación 4})$$

Donde:

m_a = peso tras introducir el crisol en la mufla a 550°C durante 30 min

m_b = peso después de adicionar 1 g de muestra

m_c = peso una vez adicionado 1 g de muestra y habiendo introducido el crisol en la mufla a 550°C durante 1 hora

En cuanto a lo que la materia orgánica se refiere, se obtuvo una media de 11%. Observando los valores obtenidos, se puede ver que la muestra número 2, con un valor de 26%, es la muestra con mayor porcentaje de materia orgánica mientras que la menor es la muestra número 10 con un porcentaje de 5%. Cabe destacar que la muestra 14 tiene el valor más alto entre los sedimentos. Y es que esta muestra en realidad es una muestra proveniente de zona montañosa, que, aunque conste como sedimento en realidad es suelo erosionado (ver Figura 17). En general, los valores de MO son más elevados en los suelos. Uno de los motivos que explica que la materia orgánica es superior en los suelos que en los sedimentos, pueden ser los fertilizantes añadidos a éstos. Además, en zonas donde hay árboles se acumula más cantidad de materia orgánica.

En general, los valores de pH, conductividad y MO son valores comunes en este tipo de muestras^[5].



Figura 17. Muestra 14 antes de ser tratada.

4.2.2. Contenido metálico de los suelos y sedimentos

Una vez validado el método analítico se aplicó en muestras reales con el fin de determinar la concentración pseudototal de metales pesados en cada uno de los suelos y sedimentos. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 11 y en la Figura 18 en modo de intervalo de confianza (para n=3) al 95%. Además, en la Figura 18 se han puesto los valores de VIE-A y VIE-B para los metales que aparecen en la Ley 4/2015.

Tabla 11. Contenido metálico de las muestras de suelo y sedimento, representando los suelos en morado y los sedimentos en verde.

Muestra (mg/kg)	Cu	Ni	Zn	Cd	Co	Pb	Mn	Fe	Cr
1A	64±4	<LOD	176±13	<LOD	<LOD	61±18	<LOD	32711±1546	67±10
1B	34±7	<LOD	117±6	<LOD	<LOD	17±7	<LOD	14843±546	62±9
2	461±102	<LOD	1570±340	<LOD	<LOD	1342±381	<LOD	57337±4506	99±23
3	156±16	<LOD	326±44	<LOD	<LOD	20±6	<LOD	17481±4397	53±12
4	100±9	<LOD	70±19	<LOD	<LOD	144±16	921±175	44983±2549	59 ± 5
5	52±8	<LOD	181±15	<LOD	<LOD	95±27	<LOD	35943±414	62 ±13
6	220±57	<LOD	206±27	<LOD	<LOD	36±12	<LOD	24376±5485	73±12
7	82±2	<LOD	209±15	<LOD	<LOD	112±37	788±76	38063±4968	80±5
8	86±18	<LOD	228±12	<LOD	<LOD	188±18	1124±86	35392±1050	76±11
9	141±4	120±22	235±6	<LOD	<LOD	43±6	256±8	24139±6326	89±9
10	57±20	<LOD	194±7	<LOD	<LOD	14 ±15	1252±138	32073±914	69±10
11	75±14	137±5	215±1	<LOD	<LOD	214±5	1540±106	38596±363	89±4
12	96±11	<LOD	222±3	<LOD	<LOD	38±6	812±83	23244±526	107±7
13	180±11	<LOD	231±7	<LOD	<LOD	25,7±0,2	833±34	23928±318	103±11
14	60±28	<LOD	140±8	<LOD	<LOD	55±6	1006±131	15132±1365	79±17
15	68±30	<LOD	206±12	<LOD	<LOD	24±7	949±153	24283±343	86±20
16	105±14	<LOD	218±14	<LOD	<LOD	30±5	1030±144	28546±3073	139±17

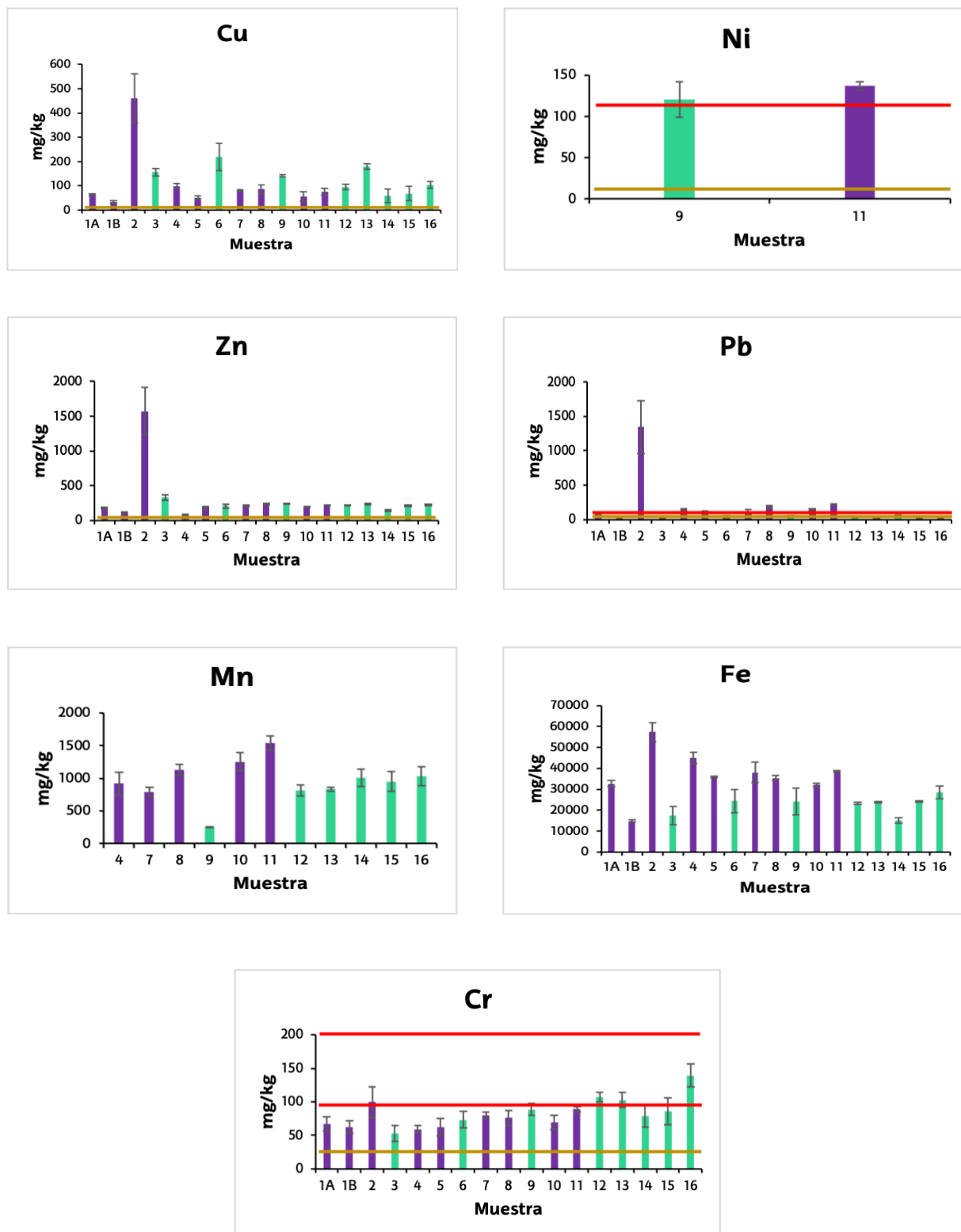


Figura 18. Distribución espacial junto con VIE-A (línea marrón) y VIE-B (línea roja); (en el caso del Cr se han representado dos valores de VIE-B según los usos del suelo) de los metales pesados estudiados (mg/kg). Las muestras de suelo están representadas con barras de color morado, y las de sedimento con barras de color verde.

Como se observa en la Tabla 11 y en la Figura 18, las concentraciones de **Cu** son muy variables. La muestra característica en los suelos es la 2 con 461 mg/kg mientras que el resto de muestras no sobrepasan los 100 mg/kg. Esta muestra corresponde a un suelo que se encuentra en un jardín situado en el centro de la Facultad de Empresariales, Magisterio y Arquitectura el cual la gente lo utiliza para distintos fines como comer y sentarse (ver Figura 4). Además, el Cu es un elemento habitual en los fertilizantes ya que es un importante micronutriente para las plantas después del Zn^[42]. En cambio, en los sedimentos, la mitad de las muestras se mantienen relativamente constantes dentro de un rango entre 141-220 mg/kg, y la otra mitad de las muestras contienen menos de la mitad de Cu que la muestra 6, que es el sedimento que más contenido de Cu tiene. Asimismo, se aprecia que todas las muestras de suelo y sedimento se encuentran por encima del valor VIE-A. Por lo que, sobrepasan la concentración de Cu que se encuentra en los suelos y sedimentos de forma natural.

Las concentraciones de **Ni** en la mayoría de las muestras excepto en la 9 y 11 no eran detectables mediante el método utilizado. En las muestras 9 y 11, los valores son relativamente altos y similares en ambos casos. El Ni presente en los suelos y sedimentos urbanos deriva principalmente de las emisiones de tráfico e industriales^[43]. Además, las concentraciones de Ni en los dos casos sobrepasan los valores VIE-A y VIE-B. Por lo que, además de que la concentración de Ni es superior a la que se encuentra de forma natural, el valor de VIE-B indica que el suelo está alterado y puede que esté contaminado.

Al igual que con el Cu, la muestra que destaca en el caso del **Zn** es la 2 con aproximadamente 1600 mg/kg en sus suelos mientras que el resto de muestras no sobrepasan los 228 mg/kg. Esta muestra corresponde a una zona muy transitada. Sin embargo, en el caso de los sedimentos, excepto la muestra 14 que presenta menores concentraciones, las concentraciones de Zn son muy similares (206-326 mg/kg). Aunque, destaca la muestra 3 con 326 mg/kg. Esta muestra corresponde a la misma zona que la muestra 2 pero cogida cerca de la carretera. Esto puede deberse al viento que ha podido transportar parte de suelo erosionado al sedimento. Los niveles de Zn encontrados se deben a que el Zn tiende a acumularse en zonas urbanas donde el tráfico es moderado^[44]. Respecto al VIE-A cabe destacar que todas las muestras se encuentran por encima de este valor.

Las cantidades de **Cd** y **Co** en las muestras de suelo y sedimento no han podido detectarse con el método utilizado.

Las concentraciones de **Pb** son por lo general bajas y similares en todos los sedimentos, aunque en los suelos, destaca la muestra 2 conteniendo más del doble que el resto de

muestras. Al igual que en el caso del Zn, el Pb también se acumula en los salientes de las calles estrechas del centro de las ciudades donde el tráfico es moderado ^[44]. Sorprendentemente en los sedimentos la muestra más característica de Pb es la 14 con 55 mg/kg que corresponde a una zona montañosa. En este caso, todas las muestras de suelo y sedimento sobrepasan el valor del VIE-A, y cinco de ellas, correspondientes a muestras de suelo, quedan por encima del VIE-B. Por lo tanto, no cumplen la normativa (Ley 4/2015).

En el caso del **Mn** las concentraciones varían y seis muestras no han podido detectarse. Las muestras 10 y 11 son las que muestran mayor concentración entre los suelos. La muestra 10 corresponde al jardín central rodeado por la Facultad de Química, Informática, Psicología y el Centro Ignacio Maria Barriola (aulario). Mientras que la muestra 11 pertenece al Edificio Joxe Mari Korta. Son dos zonas muy cercanas entre sí. Por lo que, el nivel de Mn en ambas muestras puede ser debido a los fertilizantes y abonos utilizados ya que el Mn es un importante micronutriente para las plantas antes que el Zn y Cu ^[42]. En cambio, en los sedimentos destaca la muestra 9 por su bajo contenido en Mn con aproximadamente 260 mg/kg. Esta muestra pertenece a la rotonda de la Plaza Europa (ver Figura 4).

Las concentraciones de **Fe** en los sedimentos son semejantes dentro de un rango entre 28546-23244 mg/kg, excepto la muestra 3, que contiene 17481 mg/kg. Esto puede estar ligado al tipo de sedimento de esta zona (principalmente arena) ya que corresponde a una zona cercana a la playa y los sedimentos arenosos muestran frecuentemente menor capacidad de fijación ^[45]. En cambio, en los suelos destaca una muestra en concreto, la 1B con 14843 mg/kg. Este punto pertenece a una zona de árboles cercana a las instalaciones deportivas, Kirolgunea, de la universidad. En definitiva, las concentraciones de Fe son altas, ya que el Fe es un elemento que se encuentra de forma natural tanto en los suelos como en los sedimentos.

Finalmente, las concentraciones de **Cr** en los suelos por lo general son similares en todos los suelos, aunque destaca la muestra 2 conteniendo aproximadamente 100 mg/kg. En los sedimentos cabe destacar la muestra 16 con 139 mg/kg. Es una muestra que pertenece a una zona de carretera en la cual se encuentran aparcamientos de vehículos, entre las Facultades de Derecho e Informática. Este nivel alto puede ser debido a los propios vehículos, ya que pueden producir cantidades significativas de Cr y éstas ser fijadas en el sedimento ^[43]. En cuanto a los valores indicativos de evaluación, se observa que todas las muestras se encuentran por encima del VIE-A. En el caso del VIE-B existen dos valores diferentes, uno corresponde con el uso del suelo/sedimento como área de juego infantil, en el que únicamente lo sobrepasan las muestras 2, 12, 13 y 16. Mientras que el otro valor VIE-B correspondiente a *otros usos*, lo sobrepasan todas las muestras.

Los resultados obtenidos para los sedimentos en este estudio se compararon con estudios realizados para la determinación de metales en sedimentos urbanos de otras partes del mundo.

Como se observa en la Tabla 12, si se comparan las concentraciones obtenidas con las de dichos estudios se observa una amplia gama de variaciones en términos de contenido de metales pesados en los sedimentos urbanos.

Tabla 12. Comparación de los resultados obtenidos para los sedimentos en diferentes países.

Ubicación	Cu	Ni	Zn	Pb	Mn	Fe	Cr	Referencia
Valencia y Santander	36	38,2	238	132	230	8000	306	5
Hong Kong	173	-	1450	181	-	-	-	46
Inglaterra	16,4- 6688,4	0,0- 636,2	81,3- 164,8	0,0- 199,4	-	-	-	47
Francia	67	15-28	-	96-222	-	-	33-70	48
China	94,98- 196,8	23- 86,26	294,47- 1450	53,33- 408,41	-	-	51,29- 167,28	43
Korea	89,8- 181,8	13,4- 33,0	324,7- 1290	82,0- 153,1	-	-	-	49
Asturias (Avilés)	102- 966	15,0- 69,3	813- 45675	157- 1482	604- 4761	14700- 65600	29,0- 214	50
Murcia	19- 1394	10- 2058	70-9223	12-2388	149- 999	4883- 54576	19-3134	44
Noroeste de China (Qingyang, Gansu)	-	12,7- 151,3	-	20,1- 96,2	-	-	-	51
Donostia-San Sebastián (Campus Ibaeta, UPV-EHU)	60-220	120	140-326	20-55	256- 1030	15132- 28546	53-139	Este estudio

Si tenemos en cuenta las concentraciones de **Cu** y **Mn** obtenidas en este estudio, no se observan diferencias significativas con los valores obtenidos en el resto de estudios. Por el contrario, la concentración de **Ni** en Donostia es superior a las obtenidas en la mayoría de estudios, aunque recordemos que solo se ha podido detectar en 2 muestras (9 y 11). Las concentraciones de **Zn**, en general son menores que las de los sedimentos de Hong Kong, Korea y China, y mayores que en Valencia, Santander e Inglaterra. El **Pb** es inferior que en la mayoría de los estudios. Respecto a las concentraciones de **Fe**, únicamente son superiores a las de Valencia y Santander. Finalmente, las concentraciones de **Cr** son similares a las de China y menores que las obtenidas en Valencia y Santander.

Del mismo modo que con los sedimentos, se compararon los suelos de este estudio con otros realizados en diferentes países para la determinación de metales en suelos urbanos. La Tabla 13, recoge los resultados obtenidos en los estudios realizados en Hong Kong, China y Asturias junto con los obtenidos en este trabajo.

Tabla 13. Comparación con los resultados obtenidos para los suelos urbanos en otros países.

Ubicación	Cu	Ni	Zn	Pb	Mn	Fe	Cr	Referencia
Hong Kong	5,12-190	-	38,7-435	5,27-404	-	-	-	46
China	23,3-1226,3	27,8-910,3	65,6-1964,12	28,6-25380,55	-	-	23,1-194,7	43
Asturias (Avilés)	26,7-53,3	11,8-16,4	238-848	79,3-155	405-745	-	17-27	50
Donostia-San Sebastián (Campus Ibaeta, UPV-EHU)	34-100	137	70-228	17-214	788-1540	14843-44983	59-89	Este estudio

Si se comparan las concentraciones obtenidas con las de dichos estudios se observa cierta similitud en los resultados, exceptuando la muestra 2 explicada anteriormente. Las concentraciones de **Cu** son mayores que en Asturias. Las concentraciones de **Zn** son menores que las de China y Asturias. Asimismo, las concentraciones de **Pb** son parecidas a las de Asturias y menores a las de China. En cuanto al **Ni**, las concentraciones varían en los tres estudios (China, Asturias y Donostia). Las concentraciones de **Cr y Mn** son superiores a las de Asturias. Por último, las concentraciones de **Fe** no ha sido posible compararlas.

En definitiva, comparando los resultados obtenidos para los sedimentos del Campus Ibaeta con los resultados de los sedimentos de otras partes del mundo, se muestra un rango muy amplio de variación. En el caso de la comparativa de los suelos, exceptuando la muestra 2, no hay tanta variación.

4.3. Tratamiento de datos. Análisis de componentes principales (Principal Component Analysis, PCA)

El análisis de componentes principales (PCA, *Principal Component Analysis*) es una técnica estadística que tiene como objetivo simplificar y reducir el número de variables de los datos originales manteniendo el máximo de información. El estudio de las variables de manera conjunta permite encontrar relaciones entre las mismas y definir unas nuevas variables. Este análisis está basado en la descomposición de la matriz creando componentes principales o nuevas variables que serán una combinación lineal de las variables originales y ortogonales entre sí. Asimismo, se eligen de manera que el primer componente principal será siempre el que mayor varianza explique, el segundo recogerá la siguiente mayor y así sucesivamente. En este trabajo el análisis de componentes principales se creó mediante el programa "The Unscrambler® X" con la versión 10.3.

El PCA transforma $m \times n$ en una matriz, X . Las filas m representan las muestras y las columnas n las variables obtenidas a través de medidas experimentales. A su vez, un análisis de componentes principales puede definirse como ^[52]:

$$X = TP^T + E \quad (\text{Ecuación 5})$$

Donde P^T representa los *loadings* y T los *scores* de los componentes principales y, E se refiere a los *residuals*.

Un PCA se define con tres características:

- Scores: expresa la relación entre muestras.
- Loadings: muestra la relación entre las variables
- Varianza: expresa cuanta información se da con una cantidad determinada de componentes principales y se representa mediante el porcentaje.

Antes de realizar un análisis de componentes principales es primordial hacer un pretratamiento de los datos llamado normalización. De esta manera, se estandariza cada variable ya que, por el contrario, si no se estandarizan y una variable muestra una varianza mucho más elevada que el resto, esta variable controlará el primer componente principal. En este caso se utilizó el autoescalado que consiste en el centrado y escalado de los datos mediante la Ecuación 6. Siendo $X_{i,k}$ el dato normalizado, X_{ik} el dato original, \bar{X}_k el promedio de los datos y, por último, S la desviación estándar ^[52]. De esta forma todas las variables tendrán el mismo peso.

$$X_{i,k} = \frac{X_{ik} - \bar{X}_k}{S} \quad (\text{Ecuación 6})$$

La matriz de este trabajo se construyó con 17 muestras y 10 variables. Se eligió un modelo con tres componentes principales que explicaba el 83% de la variabilidad de la información (ver Figura 19).

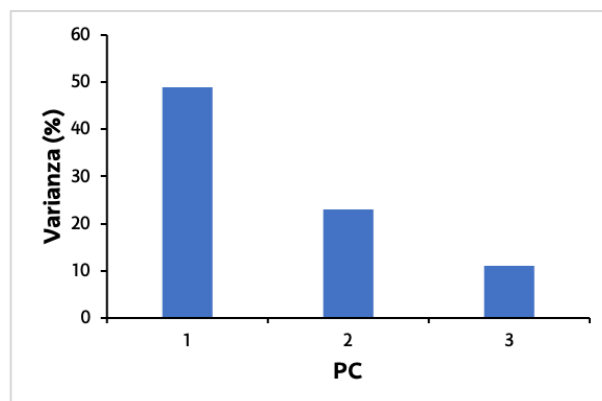


Figura 19. Representación de la varianza explicada vs componente principal.

Observando los *scores* de la Figura 20, se aprecia que la muestra 2 modifica mucho el modelo ya que es distinta al resto y por eso queda alejada. Con respecto a los *loadings*, tal y como ocurría en el caso de los metales, se aprecia que esta muestra tiene peso sobre la

mayoría de las variables. Finalmente, observando los residuals, se decidió eliminar la muestra 2 y no estudiarla junto al resto.

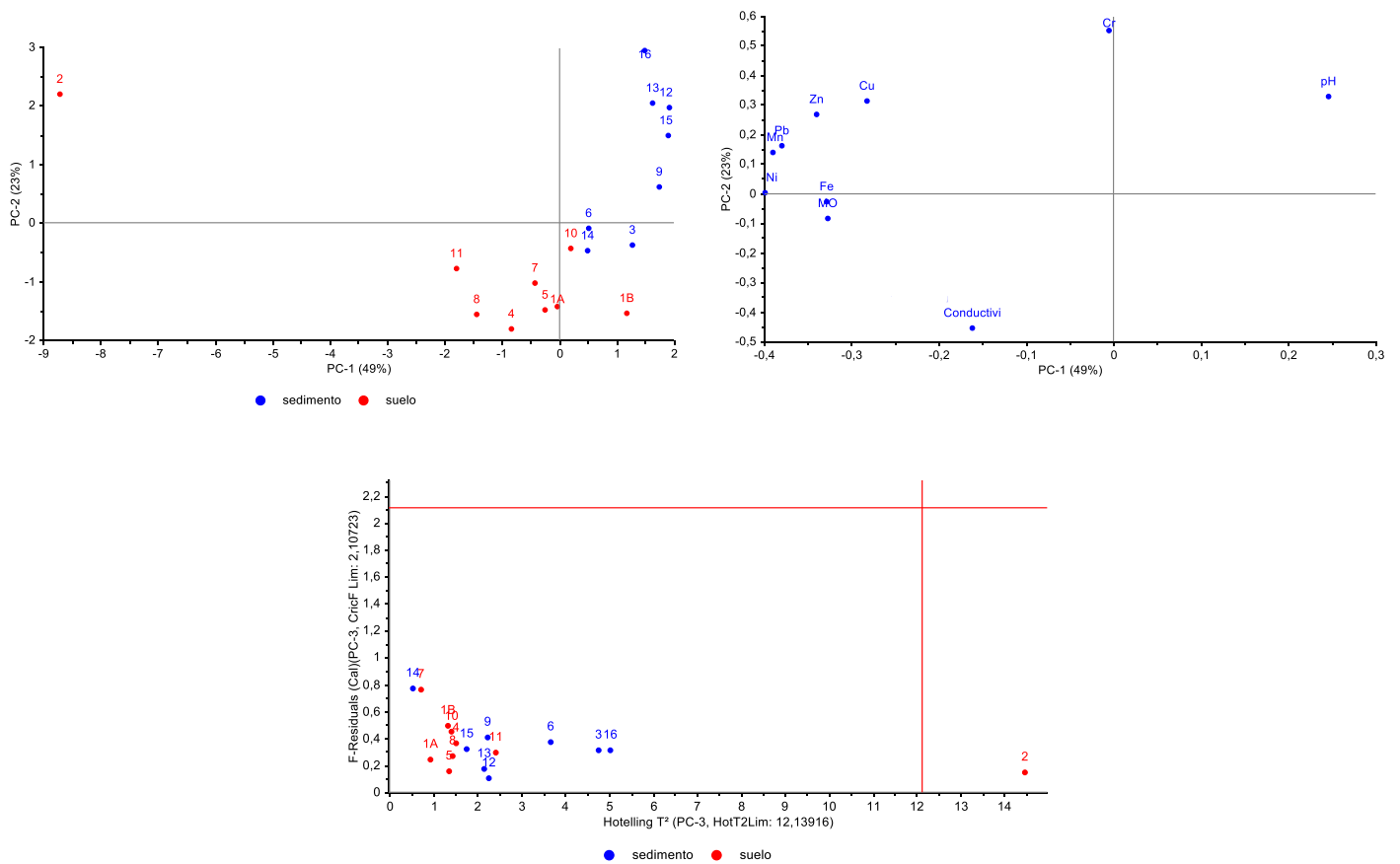


Figura 20. Representación de los scores (muestras, figura superior izquierda) y loadings (variables, figura superior derecha) del PC-1 y PC-2 junto con F-residuals vs Hotteling T² (figura inferior).

El nuevo modelo con 3 PCs explica el 78% de la varianza. En la Figura 21 se representan las relaciones entre los scores, diferenciadas en colores por tipo de muestra. Las muestras de color azul representan los sedimentos mientras que las rojas los suelos. Se puede ver como todos los sedimentos quedan en la parte positiva del PC-1, excepto la muestra 14, mencionada anteriormente, que queda en la parte negativa junto con el resto de suelos. Si tenemos en cuenta la distribución de las muestras y variables de las Figuras 21 y 22 se observa que las muestras de sedimento son las que más relación muestran con las variables Cr, Zn, Cu y pH. El resto de muestras correspondientes a los suelos (situadas en la parte izquierda de la Figura 21), muestran valores negativos para estos loadings, mostrando mayor relación con el resto de variables estudiadas. Por otra parte, se observa una agrupación de los sedimentos 12, 13, 15 y 16 así como de los sedimentos 3, 6 y 9. Esto es posiblemente debido a que el día de muestreo del primer grupo (12, 13, 15 y 16) no fue el

mismo para el segundo grupo (3, 6 y 9). Por lo que, la precipitación total previamente acumulada puede ser la causa de esta agrupación (ver Tabla 3).

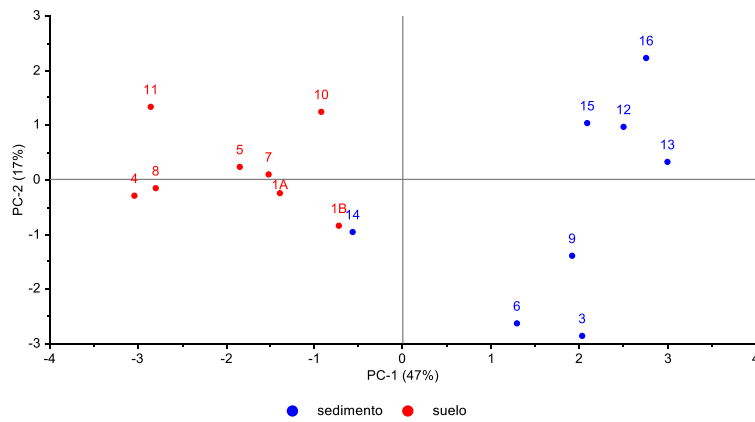


Figura 21. Representación de los scores PC-2 versus PC-1 del PCA.

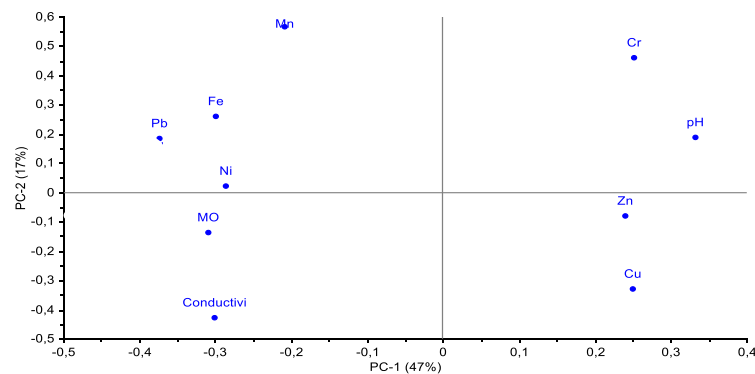


Figura22. Representación de la relación de los loadings PC-2 versus PC-1 del PCA.

La figura que aparece a continuación (Figura 23) representa los scores del PC-1 y PC-3. En ella se puede ver que todos los suelos quedan en la parte negativa del PC-1, mientras que los sedimentos, exceptuando la muestra 14, se encuentran en la parte positiva. A su vez, se mantienen las agrupaciones mencionadas anteriormente. Es decir, por un lado, se encuentran las muestras 3, 6 y 9 y por el otro las muestras 12, 13, 15 y 16. Aunque en este caso, ambas agrupaciones se encuentran menos separadas entre sí. Teniendo en cuenta la distribución de las muestras y variables de la Figura 23 y 24 se observa que la relación con los loadings se mantiene. Cabe destacar la correlación que existe entre los loadings Zn y Cu y conductividad, Ni, MO y Mn.

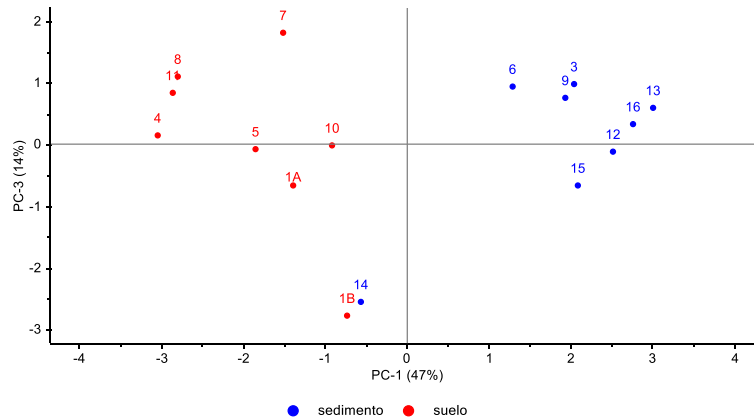


Figura 23. Representación de los scores PC-3 versus PC-1 del PCA.

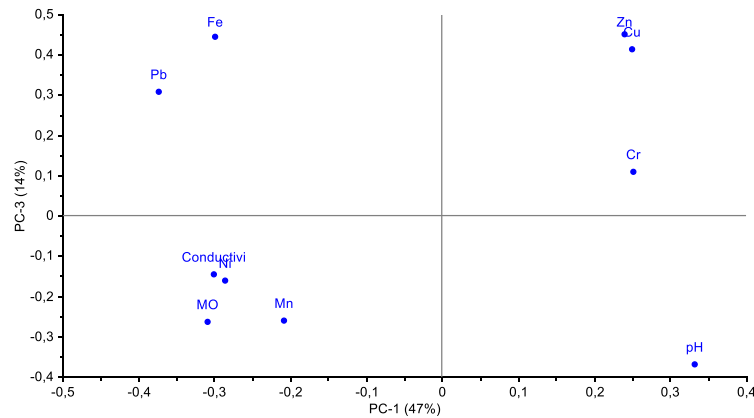


Figura 24. Representación de la relación de los loadings PC-3 versus PC-1 del PCA.

Dadas las agrupaciones observadas para los sedimentos, se decidió hacer un PCA solo con estas muestras. El modelo elegido contenía 3 PCs y explicaba el 88% de la varianza. En cuanto a los sedimentos (Figuras 25 y 26), se observa que entre las muestras recogidas en el Campus Ibaeta cerca de la carretera hay diferencia en función del día de muestreo (12, 13, 15, 16) y (3, 6, 9). De acuerdo con Hernández-Crespo et al. (2019), "las condiciones previas (Tabla 3) a la toma de muestras (tanto la intensidad de la lluvia como la cantidad de lluvia) influyen en la cantidad de contaminantes que pueden presentar los sedimentos" [5]. Respecto a la muestra 14, al ser suelo erosionado es la que mayor relación muestra con la MO. Esta muestra también presenta mayor relación con el Pb. Se observa mayor influencia por las muestras recogidas el primer día (3, 6, 9) con los loadings Cu y Zn, mientras que las otras muestras presentan mayor relación con Fe, Cr y pH. Para finalizar, el resto de PCs no se han representado ya que no aportan información relevante nueva.

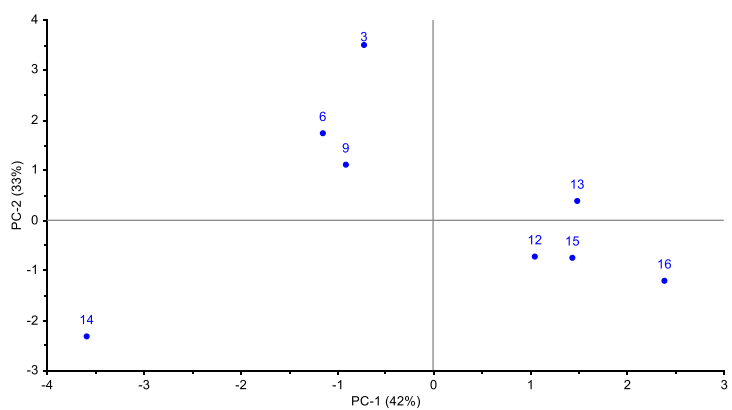


Figura 25. Representación de los scores de los sedimentos PC-2 versus PC-1 del PCA.

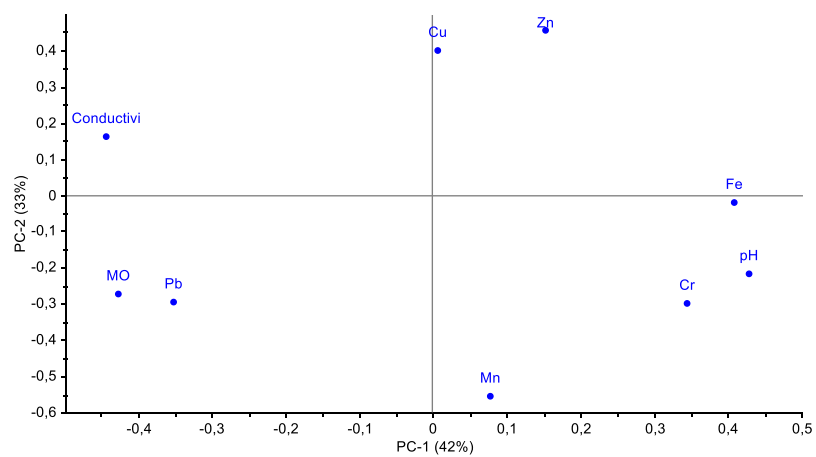


Figura 26. Representación de la relación de loadings PC-2 versus PC-1 del PCA.

5. Conclusiones

El objetivo de este trabajo es estudiar la calidad ambiental en los suelos y sedimentos de una zona urbana (Campus Ibaeta) caracterizando 17 muestras de dicha zona mediante análisis de diferentes parámetros físico-químicos y de metales. Las 17 muestras de suelo y sedimento se muestrearon en dieciséis puntos y en tres días diferentes.

Para validar el método analítico se estudió la calidad de éste mediante estos parámetros: la linealidad, el límite de detección, la exactitud y la precisión. Todos los metales mostraron una buena linealidad, y los coeficientes de determinación de los diferentes analitos fueron superiores a 0,9922. Los límites de detección se calcularon mediante muestras blanco y los valores fueron (Cu: 0,77 mg/kg; Ni: 1,1 mg/kg; Zn: 1,2 mg/kg; Cd: 9,3 mg/kg; Co: 6,4 mg/kg; Pb: 8,0 mg/kg; Mn: 0,10 mg/kg; Fe: 0,31 mg/kg; Cr: 22 mg/kg). La exactitud, expresada en forma de porcentaje de recuperación se verificó para los cinco metales de los que se disponían datos del material de referencia BCR-320 y se consideraron adecuados. La precisión expresada en forma de RSD% se encontraba en todos los casos en un rango entre el 3 y 14% por lo que se consideró que el método era preciso para los siete metales analizados.

Respecto a los parámetros físico-químicos, en general no hay mucha diferencia entre los valores de pH y conductividad de los suelos y sedimentos. Sin embargo, la materia orgánica muestra mayores valores en los suelos que en los sedimentos. Los valores de pH, conductividad y MO son los habituales en este tipo de muestras.

Por otra parte, utilizando los Valores Indicativos de Evaluación definidos en la Ley 4/2015 para los suelos, se ha podido identificar no solo posibles zonas contaminadas y alteradas sino también suelos y sedimentos que sobrepasan la concentración de metal que se encuentra en el suelo y sedimento de forma natural, es decir, el VIE-A.

Comparando los resultados obtenidos para los sedimentos del Campus Ibaeta con los resultados de los sedimentos de otras partes del mundo, se muestra un rango muy amplio de variación. En el caso de la comparativa de los suelos, exceptuando la muestra 2, la variación es menor.

Mediante el tratamiento de datos realizado con el PCA se ha corroborado la influencia de la muestra de suelo 2. Del mismo modo, se ha observado que los suelos presentan mayor relación con el Mn, el Fe, el Pb, el Ni, la conductividad y la MO, mientras que los sedimentos lo hacen con el Cr, el Zn, el Cu y el pH. A su vez, en el caso de los sedimentos, se ha podido apreciar que el día de muestreo es un factor a tener en cuenta.

Para el futuro se recomienda realizar este estudio con más muestras cercanas a cada punto de muestreo seleccionado y en fechas distintas para el sedimento. De esta forma el examen sería más exhaustivo y se concluiría de una manera más clara la composición de los suelos y sedimentos.

Conclusions

The objective of this work is to study the environmental quality of soils and sediments in an urban area (Ibaeta Campus) characterizing 17 samples of this area by analyzing different physicochemical parameters and metals. The 17 soil and sediment samples were sampled at sixteen locations and on three different days.

To validate the analytical method, its quality was studied using the following parameters: linearity, detection limit, accuracy and precision. All metals showed good linearity, and the determination coefficients of the different analytes were above 0,9922. Detection limits were calculated using blank samples and the values were (Cu: 0,77 mg/kg; Ni: 1,1 mg/kg; Zn: 1,2 mg/kg; Cd: 9,3 mg/kg; Co: 6,4 mg/kg; Pb: 8,0 mg/kg; Mn: 0,10 mg/kg; Fe: 0,31 mg/kg; Cr: 22 mg/kg). Accuracy, expressed as a percentage of recovery, was verified for the five metals for which data from the BCR-320 reference material was available and were considered adequate. The precision expressed in the form of RSD% was in all cases in the range between 3 and 14%, so it was considered that the method was precise for the seven analyzed metals.

With respect to physicochemical parameters, in general there is not much difference between the pH and conductivity values of soils and sediments. However, organic matter shows higher values in soils than in sediments. The pH, conductivity and OM values are the usual values for this type of samples.

Moreover, using the Indicative Assessment Values defined in Law 4/2015 for soils, it has been possible to identify not only possible contaminated and altered areas but also soils and sediments that exceed the concentration of metal naturally occurring in soil and sediment, i.e., VIE-A.

Comparing the results obtained for the soils and sediments of the Ibaeta Campus with the results of sediments from other parts of the world, a very wide range of variation is shown. In the case of the soil comparison, with the exception of sample 2, the variation is smaller.

The influence of soil sample 2 has been corroborated by the data processing performed with the PCA. Similarly, it has been observed that soils have a greater relationship with Mn, Fe, Pb, Ni, conductivity and OM, while sediments are more closely related to Cr, Zn, Cu and pH. In turn, in the case of sediments, it has been shown that the day of sampling is a factor to consider.

For future works, it is recommendable to carry out this study with more samples close to each selected sampling point and on different dates for the sediment. In this way, the study would be more exhaustive and the composition of the soils and sediments would be more clearly concluded.

6. Bibliografía

[1] Maderey Rascón, L.E. (2005). Principios de Hidrogeografía: Estudio del Ciclo Hidrológico. Grupo de Hidrogeografía del Instituto de Geografía de la UNAM. Serie Textos Universitarios, 1.

[2] «Gobierno del Principado de Asturias» [En línea]. Disponible en: <https://www0.asturias.es/portal/site/medioambiente/menuitem.1340904a2df84e62fe47421ca6108a0c/?vgnnextoid=b74b33f079a49210VgnVCM10000097030a0aRCRD>. [Último acceso: 2 de marzo 2021]

[3] Eriksson, E., Baun, A., Scholes, L., Ledin, A., Ahlman, S., Revitt, M., Noutsopoulos, C., Mikkelsen, P. S. (2007). Selected stormwater priority pollutants: a European perspective. *Science of the total environment*, 383(1-3), 41-51.

[4] Kamali, M., Delkash, M., Tajrishy, M. (2017). Evaluation of permeable pavement responses to urban surface runoff. *Journal of Environmental Management*, 187, 43–53.

[5] Hernández-Crespo, C., Fernández-Gonzalvo, M., Martín, M., Andrés-Doménech, I. (2019). Influence of rainfall intensity and pollution build-up levels on water quality and quantity response of permeable pavements. *Science of The Total Environment*, 684, 303-313.

[6] Thomsen, C. (2013). Sustainability (World Commission on Environment and Development Definition). Idowu, S.O., Capaldi, N., Zu, L., Das Gupta, A. (Eds.), *Encyclopedia of Corporate Social Responsibility*. Heidelberg (Berlin): Springer.

[7] Fernández Rodríguez, H., Trapote Jaume, A. (2019). Sistemas urbanos de drenaje sostenible. Aplicación a una zona urbana de Alicante. Congreso Nacional del Agua 2019: innovación y sostenibilidad. Temática: agua y ciudades, 1619-1635.

[8] Woods Ballard, B., Wilson, S., Udale-Clarke, H., Illman, S., Scott, T., Ashley, R., Kellagher, R. (2015). *The SUDS Manual*. London: CIRIA. ISBN 978-0-86017-760-9 [En línea] Disponible en: <http://www.scotsnet.org.uk/documents/nrdg/ciria-report-c753-the-suds-manual->. [Último acceso: 27 de Enero 2021]

[9] Córdova Sáez, K. (2010). Impactos de las islas térmicas o islas de calor urbano, en el ambiente y la salud humana. *Revista Terra*, 27, 42:95-122.

[10] The Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). (2018). Masson-Delmotte, V., Zhai, P., Pörtner, H.-O., Roberts, D., Skea, J., Shukla, P.R., Pirani, A., Moufouma-Okia, W., Péan, C., Pidcock, R., Connors, S., Matthews, J.B.R., Chen, Y., Zhou, X., Gomis, M.I., Lonnoy, E., Maycock, T., Tignor, M., Waterfield, T. (Eds.), Summary for policymakers. In: *Global Warming of 1.5 °C. An IPCC Special Report on the Impacts of Global Warming of 1.5 °C above Pre-industrial Levels and Related Global Greenhouse Gas Emission Pathways, in the Context of Strengthening the Global Response to the Threat of Climate Change, Sustainable Development, and Efforts to Eradicate Poverty*. World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland (32 pp).

[11] Informe Brundtland. (1987). Informe de la Comisión Mundial sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo. Oxford University Press.

[12] Liang, S.Y., Cui, J.L., Bi, X.Y., Luo, X.S., Li, X.D. (2019). Deciphering source contributions of trace metal contamination in urban soil, road dust, and foliar dust of Guangzhou, southern China. *Science of The Total Environment*, 695, 133-596.

[13] Kelepertzis, E., Argyraki, A., Chrastný, V., Botsou, F., Skordas, K., Komárek, M., Fouskas, A. (2020). Metal(loid) and isotopic tracing of Pb in soils, road and house dusts from the industrial area of Volos (central Greece). *Science of the Total Environment*, 725, 138-300.

[14] Alloway, Brian J. (2012). Heavy metals in soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. University of Reading. UK: Springer. ISBN 978-94-007-4469-1.

[15] Morillas, H., Gredilla, A., Carrero, J.A., Huallparimachi, G., Gallego-Cartagena, E., Maguregui, M., Marcaida, I., Astete, F., Madariaga, J.M. (2020). Impact assessment of metals on soils from Machu Picchu archaeological site. *Chemosphere*, 242, 125-249.

[16] Abrahams, P.W. (2002). Soils: their implications to human health. *Science of the Total Environment*, 291, 1-32.

[17] US Environmental Protection Agency (US EPA). (2007). Standard Operating Procedure for an In Vitro Bioaccessibility Assay for Lead in Soil.

[18] Dudka, S., Miller, W.P. (1999). Permissible concentrations of arsenic and lead in soils based on risk assessment. *Water, Air and Soil Pollution*, 113, 127-132.

[19] Ley 1/2005, de 4 de febrero, para la prevención y corrección de la contaminación del suelo.

[20] Taiwo, A.M., Musa, M.O., Oguntoke, O., Afolabi, T.A., Sadiq, A.Y., Akanji, M.A., Shehu, M.R. (2020). Spatial distribution, pollution index, receptor modelling and health risk assessment of metals in road dust from Lagos metropolis, Southwestern Nigeria. *Environmental Advances*, 2, 100012.

[21] Ley 4/2015, de 25 de junio, para la prevención y corrección de la contaminación del suelo.

[22] Pérez, L., Moreno, A.M., González, J. (2000). Valoración de la calidad de un suelo en función del contenido y disponibilidad de metales pesados. *Edafología*, 7-3, 113-120.

[23] <<UPV/EHU>> [En línea]. Disponible en: <https://www.ehu.es/es/web/iraunkortasuna/campus-bizia-lab-zer-da> [Último acceso: 27 de Enero 2021]

[24] <<euskalmet>> [En línea]. Disponible en: <https://www.euskalmet.euskadi.eus/s07-5853x/es/meteorologia/datos/mapaesta.apl?e=5> [Último acceso: 18 de Marzo 2021]

[25] Ibáñez Asensio, S., Gisbert Blanquer, J. M., Moreno Ramón, H. (2011). El sistema de coordenadas UTM. Universidad Politécnica de Valencia. Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica y del Medio Natural.

[26] Fernández Linares, L.C., Rojas Avelizapa, N.G., Roldán Carrilo, T.G., Ramírez Islas, M.E., Zegarra Martínez, H.G., Uribe Hernández, R., Reyes Ávila, R.J., Flores Hernández, D., Arce

Ortega, J.M. (2006). Manual de técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación de sitios contaminados. ISBN 968-489-039-7.

^[27] Mylavarapu, R., Bergeron, J., Wilkinson, N. (2020). Soil pH and Electrical Conductivity. A County Extension Soil Laboratory Manual, 1.

^[28] «Universidad de Granada» [En línea]. Disponible en: <http://edafologia.ugr.es/Conta/tema15/fact.htm> [Último acceso: 12 de Mayo 2021]

^[29] Rayment, G.E., Higginson, F.R. (1992). Australian Soil and Land Survey Handbooks. Australian Laboratory Handbook of Soil and Water Chemical Methods, 3.

^[30] Hardie, M., Doyle, R. (2012). Methods in molecular biology (Clifton, N.J.): Measuring soil salinity, 913.

^[31] Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO). (2018). Guía de buenas prácticas para la gestión y uso sostenible de los suelos en las áreas rurales. Bogotá, Colombia.

^[32] Núñez-Ravelo, F., Ugas-Pérez, M., Calderón-Castellanos, R., Rivas-Meriño, F. (2021). Cuantificación del carbono orgánico y materia orgánica en suelos no rizosféricos o cubiertos por *Avicennia germinans* (L.) y *Conocarpus erectus* (L.) emplazados en Boca de Uchire, laguna de Unare, Estado de Anzoátegui, Venezuela. *Geográfica de América Central*, 1, 66:371-398.

^[33] Barattini, P., Hepp, C. (2019). Mineralización de materia orgánica en suelos de la Patagonia. Coyhaique (Chile): Informativo INIA Tamel Aike. N° 41.

^[34] La Manna, L., Buduba, C., Alonso, V., Davel, M., Puentes, C., Irisarri, J. (2007). Comparación de métodos analíticos para la determinación de materia orgánica en suelos de la región Andino-Patagónica: efectos de la vegetación y el tipo de suelo. *Ciencia del Suelo*, 25, 2:179-188.

^[35] European Standard. (2003). Chemical Analyses – Determination of loss on ignition in sediment, sludge, soil, and waste.

^[36] US Environmental Protection Agency (US EPA). (2007). Microwave Assisted Acid Digestion of sediments, sludges, soils and oils.

^[37] Harris, D.C. (8ª ed.). (2010). Quantitative Chemical Analysis. New York: W.H. Freeman and Company.

^[38] Agilent Technologies. (13ª ed.). (2019). Agilent 55B AA Spectrometer User's Guide. Australia.

^[39] Massart, D.L., Vandeginste, B.G.M., Buydens, L.M.C., De Jong, S., Lewi, P.J., Smeyers-Verbeke, J. (1997). Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A. Amsterdam: Elsevier.

^[40] Miller, J.N., Miller, J.C. (4ª ed.). (2002). Estadística y Quimiometría para Química Analítica. Madrid: Pearson Educación S.A.

^[41] Campbell, R.B., Bower, CA., Richards, L.A. (1949). Change of electrical conductivity with temperature and the relation of osmotic pressure to electrical conductivity and ion concentration for soil extracts. *Soil Science Society of America Journal*, 13, 66–69.

^[42] Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO). (2002). *Los fertilizantes y su uso*. París.

^[43] Wei, B., Yang, L. (2010). A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. *Microchemical Journal*, 94, 99–107.

^[44] Marín Sanleandro, P., Sánchez Navarro, A., Díaz-Pereira, E., Bautista Zuñiga, F., Romero Muñoz, M., Delgado Iniesta, M. (2018). Assessment of heavy metals and color as indicators of contamination in street dust of a City in SE Spain: influence of traffic intensity and sampling location. *Sustainability*, 10, 4105.

^[45] Galán Huertos, E., Romero Baena, A. (2008). Contaminación de suelos por metales pesados. *Macla*, 10, 48-60.

^[46] Li, X., Poon, C.S., Liu, P.S. (2001). Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong. *Applied Geochemistry*, 16, 1361–1368.

^[47] Charlesworth, S., Everett, M., McCarthy, R., Ordóñez, A., de Miguel, E. (2003). A comparative study of heavy metal concentration and distribution in deposited street dusts in a large and a small urban area: Birmingham and Coventry, West Midlands, UK. *Environmental International*, 29, 563–573.

^[48] Durand, C., Ruban, V., Amblès, A., Clozel, B., Achard, L. (2003). Characterisation of road sediments near Bordeaux with emphasis on phosphorus. *Journal of Environmental Monitoring*, 5, 463–467.

^[49] Duong, T.T.T., Lee, B.K. (2011). Determining contamination level of heavy metals in road dust from busy traffic areas with different characteristics. *Journal of Environmental Management*, 92, 554–562.

^[50] Ordóñez, A., Álvarez, R., De Miguel, E., Charlesworth, S. (2015). Spatial and temporal variations of trace element distribution in soils and street dust of an industrial town in NW Spain: 15 years of study. *Science of The Total Environment*, 524–525, 93–103.

^[51] Wu, Y., Lu, X. (2018). Physicochemical properties and toxic elements in bus stop dusts from Qingyang, NW China. *Scientific Reports*, 8, 12568.

^[52] Esbensen, Kim H., Swarbrick, Brad., Westad, F., Whitcomb, P., Anderson, M. (6^a ed.). (2018). *Multivariate Data Analysis: An introduction to Multivariate Analysis, Process Analytical Technology and Quality by Design*. USA: CAMO.