

3. METALES PESADOS EN EL SUELO.

3.1. Origen.

Los metales pesados y elementos traza de importancia en el medio ambiente por su trascendencia en la contaminación de suelos y, por tanto, de cultivos agrícolas pueden ser de naturaleza geogénica (origen natural) o antropogénica. Se habla de origen natural cuando los contenidos de metales se atribuyen a la composición de los distintos minerales presentes en el suelo. Los metales son de origen antrópico cuando sus concentraciones son mayores a las correspondientes a su composición geoquímica y son el resultado de las actividades del hombre por actividades industrial, minera y agrícola.

Actividad industrial. Esta actividad puede contaminar el suelo por vía aérea, a través de depositación de material particulado y emisiones gaseosas, como ocurre con las fundiciones y el transporte. También puede contaminar a través de aguas residuales como ocurre con la minería del cobre, industria automotriz, curtiembre, industria de la celulosa, galvanoplastia, y otras.

Actividad agrícola. Esta actividad puede contaminar el suelo con metales pesados a través de la aplicación de fertilizantes que contienen trazas de metales pesados (ej. fosfatos), de plaguicidas con metales pesados, de estiércol, purines, compost, y lodos de aguas residuales. La información respecto de las fuentes que aportan metales pesados a los suelos en Chile es escasa. El **Cuadro 3.1.1** muestra las principales fuentes antropogénicas de metales pesados en suelos europeos (Instituto Nacional de Salud Pública y Medio Ambiente de Holanda, 1992). Se observa que hay un aporte alto de plomo por depositación atmosférica, un aporte moderado de cobre y cinc, proveniente de los plaguicidas y lodos de aguas residuales o servidas. Los fertilizantes minerales aportaron cantidades altas de cadmio y moderadas de cobre. El **Cuadro 3.1.2**, presenta datos de emisiones de metales pesados a la atmósfera y depositaciones teóricas y reales en suelos de Alemania en el año 1995 (von Sothen, 1995). Las emisiones más altas corresponden a plomo y cinc. En la depositación húmeda real el valor más alto corresponde a cinc.

Cuadro 3.1.1 Principales fuentes antropogénicas de contaminación por metales pesados en suelos europeos.

Fuente ¹	Cadmio	Cobre	Plomo	Zinc
Depositación atmosférica	+	+	+++	+
Plaguicidas ²	-	+ / ++	-	+ / ++
Estiércol y purines	+	++	+	++
Fertilizantes minerales ²	+++ ³	+ / ++	+	+
(Principalmente fosfatos)				
Lodos de aguas residuales ²	+ / ++	+ / ++	+ / ++	+ / ++

Fuente: Instituto Nacional de Salud Pública y Medio Ambiente. Holanda (1992)

¹ Además, existen otras fuentes: lluvia ácida (solubiliza los cationes); incineración de residuos, transporte.

² Pueden existir diferencias importantes según la legislación de cada país.

³ Ligado especialmente a los fosfatos minerales

- Sin aporte; + aporte bajo; ++ aporte moderado; +++ aporte alto

Cuadro 3.1.2. Emisiones de metales pesados a la atmósfera y depositación teórica y real en suelos de Alemania en el año 1995.

	Pb	Cu	Cd	Zn	Cr	Ni	Hg
	----- t ha ⁻¹ año ⁻¹ -----						
Emisiones ¹	1540	195	27	1116	284	393	77
	----- g ha ⁻¹ año ⁻¹ -----						
Depositación teórica	17,48	2,21	0,31	12,66	3,22	4,45	0,87
Depositación húmeda real	16,2	19,1	1,2	142,3	-	-	-
	6,8 - 34,4	8,9 - 58,7	0,7 - 2,5	33,4 - 717,5			

Fuente: von Sothen, 2001

¹ UBA, 1997

En agricultura es común el uso de guano de cerdo y pollo como abonos orgánicos. Estos abonos contienen altas concentraciones de metales pesados, en especial de cinc y cobre (**Cuadro 3.1.3**),

Cuadro 3.1.3. Concentración de metales pesados en guano o estiércol en la década de 1990 en Alemania.

Material	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg
	----- mg kg ⁻¹ -----						
Guano de bovino	0,43	5,5	44,5	5,2	8,5	225	0,05
Guano de cerdo	0,68	8,4	443	18,6	8,9	1035	0,04
Guano de pollo	0,25	4,4	63	8,1	7,2	430	0,02
Feca de bovino	0,44	5,0.	39	10,0	7,0	213	NA ¹
Feca de cerdo	0,43	11,0	740	13,0	NA	1220	NA
Feca de pollo	0,36	12,0	69,75	9,0	NA	. 406	0,05

Fuente: Diferentes fuentes mencionadas en Eurich-Menden et al. (1996); Poultry-dung: Diez-Müller (1997)

¹ NA = no analizado

El superfosfato y otros fertilizantes fosforados tienen alta concentración de cromo, cobre, níquel, plomo y cinc. Los fertilizantes con calcio o cal tienen una mayor concentración de plomo y cinc (**Cuadro 3.1.4**).

En la actualidad se estudia el posible uso de lodos en la agricultura chilena. Los lodos son ricos en materia orgánica pero contienen metales pesados. El **Cuadro 3.1.5** muestra concentraciones de metales pesados en la materia seca de lodos provenientes de distintas plantas de tratamiento de aguas servidas del país. Se observa que los lodos de la Planta de tratamiento de aguas servidas El Trebal son más altos en As, Cr, Ni, Pb y Zn. Las concentraciones de estos elementos, sin embargo, están bajo los límites definidos como contaminantes para el uso de los lodos en el suelo por la USEPA (1993).

Cuadro 3.1.4. Concentración de metales pesados en fertilizantes.

Fertilizante	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	----- mg kg ⁻¹ masa seca -----					
Calcio amonio nitrato	0,31	10,5	5,0	4,7	24,6	55,0
Solución NH ₄ NO ₃ -urea	0,03	1,3	6,3	0,30	0,20	2,3
Urea	0,15	0,68	0,38	0,48	0,36	2,4
Otro fertilizante nitrogenado	0,10	6,6	5,2	10,4	1,0	4,0
Superfosfato	20,8	224	21,4	31,3	7,2	380
Otro fertilizante de P	7,5	147	15,4	15,4	1,8	225
Sal potásica	0,06	10,7	2,4	5,4	0,77	1,6
Potasio cloruro	0,10	3,3	3,4	1,3	0,65	4,1
Potasio sulfato	0,09	5,3	3,4	1,9	0,85	2,3
Calcio carbonato	0,50	6,9	8,2	4,6	7,3	58,0
Cal calcinada	0,10	19,20	11,1	6,0	2,8	15,8
Steelwork lime	0,10	50,6	4,2	2,5	7,0	8,8
Otro fertilizantes con cal	0,33	17,0	19,5	12,5	23,8	35,0
Fertilizante con NP	10,2	84,8	24,8	17,1	2,6	116
Fertilizante con PK	4,80	389	22,9	21,4	2,7	154
Fertilizante con NPK	2,4	32,0	11,8	8,9	12,0	125

¹ Fuente: Wilcke and Döhler (1995)

Cuadro 3.1.5. Contenido total de metales pesados en lodos de Chile.								
	Planta							
Metal	Los Andes	La Ligua	San Felipe	Quillota	El Trebal	VI Región	VII Región	Concentración límite contaminante ¹
	----- mg kg ⁻¹ MS -----							
As	6,57	3,3	2,31	2,53	17,1	- ²	-	41
Cd	1,32	1,12	1,17	0,70	4,74	6	5	39
Cu	1303	749	265	379	377	50-785	195-1006	1500
Cr	17,69	15,04	24,92	8,95	260	-	-	1200
Hg	0,45	0,58	0,54	0,4	1,5	-	-	17
Mo	4,34	4,41	4,55	3,89	-	-	-	18
Ni	14,28	8,1	14,7	5,5	130	22-43	25-43	420
Pb	27,85	22,98	25,77	25,14	67	26-111	-	300
Se	1,92	2,33	1,81	1,24	1	-	-	36
	919	634	893	471	1214	62-915	475-1198	2800

Fuente: Proyectos Fondef N° D0111034 y Fondecyt N° 1020129, USEPA (1993)

¹ Concentración límite contaminante en lodo: concentración bajo la cual el lodo puede ser aplicado en el suelo sin requerimientos restrictivos y prácticas de manejo.

² Sin información

3.2. Metales pesados en suelos de Chile.

Al considerar los metales pesados en el suelo se debe tener presente la composición de los minerales primarios, que condiciona la composición química de los suelos, y la presencia de formas solubles y activas de metales pesados. (Alloway, 1995a; Davies, 1995; Keller et al, 1992; Sampling, 1980). El **Cuadro 3.2.1** muestra contenidos totales de metales pesados en el horizonte Ap (primeros 15 a 20 cm) de suelos de distintas partes del mundo. Se pueden identificar tres situaciones:

Situación I. Suelos con contenidos naturales, dentro de los rangos más frecuentemente encontrados, por ejemplo, Cu, Pb ó Zn, 10-50 mg kg⁻¹; Cd <1 mg kg⁻¹; en los cuales no se esperarían efectos tóxicos.

Situación II. Suelos con contenidos naturales, superiores a los rangos más frecuentes, por ejemplo, Cu >200 mg kg⁻¹, Cd >1 mg kg⁻¹. Se trata de suelos geoquímicamente anómalos, como ocurre con los suelos de áreas abundantes en determinados minerales, donde pueden presentarse efectos tóxicos.

Situación III. Suelos con contenidos altos debido a aportes exógenos derivados de actividades antrópicas, por ejemplo, actividades mineras e industriales. Es posible encontrar suelos cuyos contenidos caen en los rangos más frecuentes y por ello, no se esperaría aparición de efectos tóxicos, o bien suelos cuyos contenidos están sobre los rangos más frecuentes, esperándose la aparición de daños tóxicos. Los datos del **Cuadro 3.2.1** muestran que en Grecia, por ejemplo, hay suelos con contenidos altos de Cu, Mn, Pb y Zn. En Chile se observa que sólo el Cu tiene un valor alto.

El contenido total de metales no permite determinar su origen. Los suelos con contenidos altos se identifican generalmente con zonas de mineralización metálica y yacimientos, donde la concentración metálica es naturalmente alta. En estos sitios se encuentra que el componente biótico está adaptado a dichas condiciones geoquímicas, con una alta tolerancia al estrés metálico (Adriano, 1991; Alloway, 1995a; Kabata-Pendias *et al*, 1992).

Entre 1981 y 1990, INIA desarrolló dos estudios prospectivos del contenido total de As, Cd, Cu, Mo, Pb y Zn en suelos aluviales entre los ríos Huasco (III Región) y Simpson (XI Región) (INIA, 1986, 1990; González M., 1994a, 1994b; González y Blaser, 1997; González *et al*, 1997; ECUS, 1996). Los principales resultados (**Cuadros 3.2.2 a 3.2.4**) se sintetizan a continuación.

Cadmio. Los contenidos totales máximos de Cd fueron altos entre las regiones V (valles del Aconcagua y Puchuncaví) y Metropolitana (valles del Mapocho y Maipo). Hacia el norte sur de esta zona el Cd total se encontró en niveles bajos que no permitieron su detección.

Cobre. Los contenidos totales promedio de Cu fueron altos en las regiones IV (valles de Elqui y Limarí), V (valles de Ligua, Aconcagua y Puchuncaví), Metropolitana (valles del Mapocho y Maipo) y VI (valles del Cachapoal y Tinguiririca). Al comparar los valores mínimos y máximos se concluye que estos valles han experimentado contaminación con Cu, ya que los contenidos totales mínimos fluctúan entre 6,3 y 52 mg kg⁻¹ mientras que los contenidos totales máximos fluctúan entre 243 y 3833 mg kg⁻¹.

Manganeso. Los contenidos totales de Mn presentaron de norte a sur una situación distinta de los otros metales. Los contenidos totales mínimos fluctuaron entre 42 y 600 mg kg⁻¹, mientras que los contenidos totales máximos fluctuaron entre 890 y 5360 mg kg⁻¹. Los valores promedios fueron similares, fluctuando entre 678 y 999 mg kg⁻¹, con la excepción de la Región IX, con un valor promedio de 2019 mg kg⁻¹. Estos valores podrían tener un origen natural y/o antrópico.

Molibdeno. Todos los valores están bajo el límite de detección. Normalmente los contenidos de Mo en el suelo son del orden de unos pocos mg kg⁻¹, lo que dificulta su análisis químico y lo encarece por requerir técnicas más especializadas que para los otros metales.

Plomo. Los contenidos totales promedio de Pb fluctuaron entre 8 y 56 mg kg⁻¹, encontrándose los valores más altos en la Región V, en los valles de Aconcagua, con 56 mg kg⁻¹, y Puchuncaví, con 53 mg kg⁻¹. En estos valles también se encontraron los valores máximos más altos, 285 y 312 mg kg⁻¹, respectivamente, situación que podría atribuirse a una contaminación ya que los otros valores máximos fluctuaron entre 25 y 95 mg kg⁻¹.

Cinc. El contenido total de Zn presentó una situación parecida a la del Pb, sus valores promedio fluctuaron entre 29 y 179 mg kg⁻¹, encontrándose los valores más altos en la IV Región (valle del Elqui, con 179 mg kg⁻¹), Región Metropolitana (valle del Mapocho, con 150 mg kg⁻¹) y VI Región (valle del Cachapoal, con 136 mg kg⁻¹), sitios que presentaron también los valores de contenido totales máximos más altos, evidenciando una posible contaminación, si se considera que los contenidos totales mínimos fluctuaron entre 5 y 72 mg kg⁻¹.

En síntesis, los contenidos totales de Cu y Cd presentaron valores anormalmente altos en las regiones V, Metropolitana y VI, mientras que los contenidos totales de Mn, Pb y Zn presentaron valores anormalmente altos entre las regiones IV y XI. Los resultados evidencian la necesidad de contar a futuro con líneas base para los metales pesados a través de todo el país. Cada elemento tiene un comportamiento diferente, el que depende de la composición de los materiales parentales del suelo, de la exposición del suelo a procesos de contaminación como, por ejemplo, depositación aérea, riego con aguas contaminadas, uso de enmiendas orgánicas, uso de fertilizantes u otros.

Cuadro 3.2.1. Contenidos totales de metales pesados en suelos de distintas regiones del mundo.

	Cd	Cr	Cu	Hg	Fe	Mn	Mo	Pb	Zn
	-----mg kg ⁻¹ -----								
<i>Europa</i>									
Austria	0,20	20	17	- ¹	13300	310	-	150	65
Bélgica	0,33	90	17	-	1638	335	-	38	57
Dinamarca	0,24	21	11	-	1236	315	-	16	7
Francia	0,74	29	13	-	-	538	-	30	16
Alemania	0,52	55	22	-	1147	806	-	56	83
Grecia	7,4	94	1588	-	-	1815	-	398	1038
Italia	0,53	100	51	-	37000	900	-	21	89
Holanda	1,76	25,4	18,6	0,45-1,1	-	-	-	60,2	72,5
Noruega	0,95	110	19	0,19	-	-	-	61	60
Portugal	-	-	24,5	0,02-0,16	-	328	1-3	-	58,4
España	1,70	38	14	-	-	-	-	35	59
Suecia	1,20	2,3	8,5	0,06	6300	770	-	69	182
Inglaterra	0,70	44	15,6	0,01-0,09	3141	1405	2,5	48,7	78,2
Escocia	0,47	150	23	0,04-11	-	830	-	19	58
<i>Asia</i>									
China	0,10-0,19	24-66	21-32	0,03-0,38	-	-	2,2	17-25	55-86
Taiwan	0,06	0,25	4,77	0,09	-	-	-	7,02	8,09
Japón	0,45	64	32	0,32	-	-	2,6	29	99
Ex URSS	0,50	53	25	0,04-5,8	-	560	2,2	20	54
<i>América</i>									
Canadá	0,30	43	22	0,06	-	520	1,5	20	74
EUA	0,20	53	18,5	0,03	-	-	2,0	11	53,0
Suelos vrs	0,30	200	20	0,01	-	850	-	10	50
Chile		2-50	200		-	1000	2,5	12	60

Fuente: Adriano (1991); Alloway (1995b); Kabata-Pendias et al. (1992)

¹ - : Sin información

Cuadro 3.2.2 Contenido de cadmio y cobre en suelos cultivados de Chile, regiones III a XI

Cadmio					
Valle	Región	Prom.	Mín.	Máx.	Nº
-----mg kg ss ⁻¹ -----					Observaciones
Huasco	III	<2,5	<2,5	<2,5	29
Elqui	IV	<2,5	<2,5	<2,5	21
Limarí	IV	<2,5	<2,5	<2,5	21
Ligua	V	0,19	<0,1	0,37	34
Aconcagua	V	0,30	<0,1	4,74	67
Puchuncaví	V	0,91	<0,1	5,13	40
Mapocho	RM	1,02	<1,0	2,90	40
Maipo	RM	0,45	<1,0	2,84	21
Cachapoal	VI	<5,0	<5,0	<5,0	52
Tinguiririca	VI	<3,0	<3,0	<3,0	18
Mataquito	VII	<1,0	<1,0	<1,0	10
Maule	VII	<1,0	<1,0	<1,0	40
Bío-Bío	VIII	<1,0	<1,0	<1,0	42
	IX	<1,0	<1,0	<1,0	68
	X	<1,0	<1,0	<1,0	59
	XI	<1,0	<1,0	<1,0	24
Cobre					
Huasco	III	31	13	53	29
Elqui	IV	87	14	160	21
Limarí	IV	65	36	100	18
Ligua	V	72	16	274	34
Aconcagua	V	128	33	1733	67
Puchuncaví	V	543	52	3833	40
Mapocho	RM	197	42	856	40
Maipo	RM	72	7,5	243	19
Cachapoal	VI	427	39	1180	52
Tinguiririca	VI	54	14	245	18
Mataquito	VII	38	16	61	10
Maule	VII	28	15	65	40
Bío-Bío	VIII	31	6,3	63	42
	IX	50	8,4	90	68
	X	35	13	57	58
	XI	13	6,3	31	24

Fuente: INIA (1990)

Cuadro 3.2.3 Contenido de manganeso y molibdeno en suelos cultivados de Chile, regiones III a XI

Manganeso					
Valle	Región	Prom. -----mg kg ss ⁻¹ -----	Mín.	Máx.	Nº Observaciones
Huasco	III	- ⁽¹⁾	-	-	
Elqui	IV	739	110	1450	18
Limarí	IV	876	570	1340	18
Mapocho	RM	-	-	-	
Maipo	RM	921	600	1547,6	5
Cachapoal-rib,N	VI	678	340	890	13
Cachapoal-rib,S		726	67	1660	39
Tinguiririca	VI	687	51	1290	18
Mataquito	VII	696	130	1160	10
Maule-rib,N	VII	688	90	1130	26
MAule-rib,S		702	190	2000	14
Bío-Bío	VIII	957	220	3740	47
	IX	2019	270	5360	62
	X	999	42	5050	59
	XI	888	590	1560	20
Molibdeno					
Huasco	III	<10,0	<10,0	<10,0	29
Elqui	IV	<10,0	<10,0	<10,0	21
Limarí	IV	<10,0	<10,0	<10,0	21
Mapocho	RM	<10,0	<10,0	<10,0	59
Maipo	RM	<10,0	<10,0	<10,0	59
Cachapoal	VI	<10,0	<10,0	<10,0	52
Tinguiririca	VI	<10,0	<10,0	<10,0	18
Mataquito	VII	<10,0	<10,0	<10,0	10
Maule	VII	<10,0	<10,0	<10,0	40
Bío-Bío	VIII	<10,0	<10,0	<10,0	14
	IX	<5,0	<5,0	<5,0	62
	X	<5,0	<5,0	<5,0	59
	XI	<5,0	<5,0	<5,0	20

Fuente: INIA (1990).

Cuadro 3.2.4 Contenido de plomo y cinc en suelos cultivados de Chile, regiones III a XI					
Plomo					
Valle	Región	Prom.	Mín.	Máy.	Nº Observaciones
-----mg kg ss ⁻¹ -----					
Huasco	III	15	10	25	29
Elqui	IV	31	5	66	20
Limarí	IV	33	2	57	18
Ligua	V	8	1	26	34
Aconcagua	V	56	4	285	65
Puchuncaví	V	53	3,3	312	40
Mapocho	RM	29	8,2	66	40
Maipo	RM	24	5	46	19
Cachapoal	VI	26	10	95	52
Tinguiririca	VI	20	10	42	18
Mataquito	VII	18	5,3	26	10
Maule	VII	21	9	80	40
Bío-Bío	VIII	16	5,7	47	42
	IX	23	5	88	67
	X	20	11	45	59
Cinc					
Huasco	III	81	44	140	29
Elqui	IV	179	40	320	19
Limarí	IV	92	43	170	18
Ligua	V	81	18	283	34
Aconcagua	V	29	4,7	133	66
Puchuncaví	V	95	24	256	40
Mapocho	RM	150	72	312	39
Maipo	RM	107	16	158	18
Cachapoal	VI	136	11	250	52
Tinguiririca	VI	95	22	185	18
Mataquito	VII	82	41	140	8
Maule	VII	65	19	190	34
Bío-Bío	VIII	67	19	300	42
	IX	67	25	94	67
	X	46	10	96	59
	XI	50	17	99	23

Fuente: INIA (1990).

3.3. Biodisponibilidad de metales pesados.

En el suelo los metales se asocian con distintas fracciones: (1) en solución, como iones de metal libre y complejos metálicos solubles, (2) adsorbida en los sitios de intercambio de los constituyentes inorgánicos del suelo, (3) ligada a la materia orgánica, (4) precipitadas como óxidos, hidróxidos y carbonatos, y (5) residual en las estructuras de los minerales silicatados (Rieuwerts *et al.*, 1998; Lassat, 2001; Reichaman, 2002; Basta, 2004). Para que se produzca extracción de los metales por la planta, éstos deben estar biodisponibles. Se entiende por *biodisponibilidad* la fracción de metales pesados que está disponible para la absorción por las plantas. La biodisponibilidad depende de la solubilidad y movilidad de los metales en la solución suelo. Sólo los metales asociados con las fracciones 1 y 2 están realmente disponibles para que las plantas los extraigan, por ello, la concentración total de los metales en el suelo no refleja necesariamente los niveles de metales biodisponibles. (Elliot y Shields, 1988; Sims y Kline, 1991; Ma y Rao, 1997; Rieuwerts *et al.*, 1998; Lassat, 2001; Silveira *et al.*, 2003).

3.3.1. Procesos del suelo involucrados en la biodisponibilidad.

La biodisponibilidad depende de la solubilidad de los metales y de su capacidad de adsorción en la fracción coloidal del suelo. La interacción entre los distintos procesos como intercambio catiónico, adsorción/desorción, precipitación/disolución y formación de complejos, afectan la distribución de los metales entre la solución suelo y la fase sólida, siendo responsables de su movilidad y biodisponibilidad (Rieuwerts *et al.*, 1998; Silveira *et al.*, 2003; Basta, 2004).

3.3.1.1. Intercambio catiónico.

Todos los suelos presentan cargas negativas en la superficie de sus constituyentes (Evans, 1989). De acuerdo con el principio de electro-neutralidad, las cargas negativas en la superficie de los coloides son neutralizadas por una cantidad equivalente de cationes en la solución suelo, los que pueden quedar adsorbidos (Alloway, 1995b; Silva, 2004). Esta adsorción de cationes por el suelo es denominada “adsorción no específica”, que se caracteriza porque el ión es atraído electrostáticamente por las superficies cargadas de la fracción coloidal del suelo, sin que haya una dependencia de configuración electrónica con el grupo funcional de la superficie del suelo, formando complejos llamados de esfera externa (Sposito, 1989). La cantidad de iones que pueden ser adsorbidos de forma

intercambiable en el suelo se llama capacidad de intercambio catiónico. En la mayoría de los casos existe selectividad o preferencia de un catión por otro, por lo tanto, es un proceso competitivo y reversible (Silva, 2004). En general, la adsorción de los metales a las partículas del suelo reduce la concentración de los metales en la solución del suelo. Así, un suelo con una capacidad de intercambio catiónico (CIC) alta tiene más sitios de intercambio en la fracción coloidal del suelo, los que estarán disponibles para una mayor adsorción y posible inmovilización de los metales (Silveira *et al.*, 2003; Oliver y Naidu, 2003).

3.3.1.2. Adsorción específica.

La adsorción específica es un fenómeno de alta afinidad, involucrando mecanismos de intercambio entre el metal y el ligando de la superficie de los coloides por medio de enlaces covalentes o iónicos. Este término ha sido utilizado para explicar la razón por la cual algunos suelos adsorben determinados cationes en concentraciones superiores a su capacidad de intercambio catiónico (Alloway, 1995b; Phillips, 1999). Los metales pesados que se encuentran como aniones, As, Se, Mo, también pueden presentar adsorción específica en las superficies de los óxidos e hidróxidos hidratados.

Como consecuencia de la adsorción específica, los metales son removidos de la solución suelo y retenidos en la superficie de los coloides formando moléculas estables, llamadas complejos de esfera interna. Este mecanismo muchas veces no es reversible (Sparks, 1995; Silveira *et al.*, 2003). La adsorción específica se produce por la afinidad de algunos cationes metálicos por un sitio particular de adsorción, por esta razón los metales son adsorbidos específicamente en cierto orden de preferencia, por ejemplo, $Cd < Zn < Cu < Pb$, por lo tanto, los metales no siempre están afectados por la competencia de otros cationes (Alloway, 1995b; Rieuwerts *et al.*, 1998). La adsorción específica no es fácilmente reversible.

La adsorción específica es altamente dependiente del pH e involucra a los coloides orgánicos e inorgánicos (óxidos hidratados de Al, Fe y Mn y la materia orgánica principalmente), y ocurre cuando la concentración de los metales sea baja (Jarvis y Jones, 1980; Sposito, 1986; Evans, 1989; Silveira *et al.*, 2003). Por ejemplo, se ha observado que en suelos con alta concentración de Ca y baja de Cu, la adsorción específica del ión Cu no se ve afectada seriamente (McLaren *et al.*, 1981).

3.3.1.3. Precipitación.

Las reacciones de precipitación y disolución dependen del producto de solubilidad (K_{ps}) del sólido en agua. Los iones metálicos en la solución suelo pueden precipitar con un agente químico, generalmente aniones como fosfatos, carbonatos o sulfatos (Rieuwerts *et al.*, 1998). También pueden precipitar como hidróxidos al reaccionar con los iones de la solución (Basta y Tabatabai, 1992). La precipitación/disolución son procesos que, además se ven influenciados por el pH y el potencial redox del suelo (Rieuwerts *et al.*, 1998; Basta 2004). Las reacciones de precipitación están asociadas normalmente a suelos alcalinos y calcáreos con concentraciones relativamente altas de metales pesados, y además a condiciones que favorezcan una baja solubilidad de estos metales o a la presencia de pocos sitios de adsorción específica (Brümmer *et al.*, 1983; Silva 2004). La precipitación es improbable que suceda en condiciones ácidas, excepto cuando hay grandes cantidades de cationes y aniones, Boekhold *et al.* (1993) sostienen que la precipitación de Cd es poco probable que ocurra en suelos neutros y ácidos, excepto cuando hay altas concentraciones de carbonatos, sulfatos o fosfatos.

3.3.1.4. Complejación y quelación.

La complejación de metales involucra a un ión metálico en solución que está siendo rodeado por uno o más ligandos orgánicos o inorgánicos (Hill y Colman, 1983 citado por Rieuwerts *et al.*, 1998). La quelación ocurre cuando un ligando polidentado, generalmente una molécula orgánica grande, ocupa dos o más sitios de coordinación alrededor de un ión metálico central (Bohn *et al.*, 1979). Dentro de los ligandos complejantes orgánicos se encuentran los ácidos cítrico, oxálico y gálico, además de ácidos complejantes más estructurados, como aquellos incluidos en las fracciones húmica y fúlvica solubles (Evans, 1989). Los hidróxidos y el ión cloruro son considerados como los ligandos inorgánicos más importantes (García-Miragaya y Page, 1976; Sposito, 1989).

3.3.2. Factores del suelo relacionados con la biodisponibilidad.

Los factores que afectan la concentración de los metales en la solución suelo afectan la biodisponibilidad, por lo tanto, ésta depende de la naturaleza del metal, su interacción con los coloides del suelo, las propiedades del suelo y el tiempo de contacto del suelo con el metal (Naidu *et al.*, 2003). Los factores del suelo que afectan la biodisponibilidad del metal son pH, potencial redox, textura, contenido y tipo de arcillas, materia orgánica,

óxidos de Fe, Mn y Al, y la presencia de cationes y aniones en solución (Rieuwerts *et al.*, 1998; Reichman, 2002; Silveira *et al.*, 2003; Basta, 2004).

3.3.2.1. pH

El pH del suelo tiene un efecto sobre la biodisponibilidad de la mayoría de los metales pesados al afectar el equilibrio entre la especiación metálica, solubilidad, adsorción e intercambio de iones en el suelo (McBride *et al.*, 1997; Kabata-Pendias, 2000; Reichman, 2002). Además, afecta a los procesos de ingreso del metal a las raíces de las plantas (Rieuwerts *et al.*, 1998; Lassat, 2001; E.C. 2003). Según McBride *et al.* (1997) el pH del suelo sería el factor más importante que afecta la biodisponibilidad de los metales.

En suelos ácidos, se produce una competencia de los iones de H^+ con los cationes metálicos por los sitios de intercambio. A pH bajo se produce desorción de los metales pesados, aumentando su concentración en la solución suelo y su biodisponibilidad (Alloway, 1995b; Lassat, 2001). Al aumentar el pH los metales pesados son removidos de la solución suelo y adsorbidos por los coloides del suelo, disminuyendo su biodisponibilidad (Basta y Tabatabai, 1992; Alloway, 1995b, Lassatt, 2001). El pH del suelo también afecta la carga eléctrica de los componentes de la fracción coloidal del suelo – fracción $< 2 \mu$ constituida por las arcillas, óxidos y materia orgánica humificada – que poseen carga dependiente del pH, la cual se hace más negativa a pH alcalino y más positiva a pH ácido. Por lo tanto, en suelos con carga variable, la retención de cationes metálicos aumenta en la medida que el pH del suelo sea más alto y se reduce al acidificarse el suelo.

Con excepción del Mo, Se y As, la biodisponibilidad de los metales pesados disminuye con el aumento del pH del suelo debido a su precipitación como hidróxidos insolubles, carbonatos y complejos orgánicos (Silveira *et al.*, 2003). La formación de complejos metálicos también se ve afectada por el pH. Elliot *et al.* (1986) encontraron que en condiciones de acidez algunos ligandos orgánicos se complejan con H^+ y no con el Fe^{+3} , quedando más disponible.

3.3.2.2. Contenido de materia orgánica.

La materia orgánica del suelo (MOS) se compone de sustancias húmicas y no húmicas, siendo las sustancias húmicas los compuestos más estables del suelos (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y huminas), además, tiene un número relativamente grande de grupos funcionales (CO_2 , OH, $C=C$, $COOH$, SH, CO_2H) que tienen una alta afinidad por los iones

metálicos, pudiendo formar complejos órgano-metálicos (Kabata-Pendias y Pendias, 2000).

La relación entre la materia orgánica y los metales es importante en la biodisponibilidad de éstos debido a su alta capacidad de formar complejos (Reichman, 2002). Los grupos carboxilatos (COO^-) de la materia orgánica forman complejos estables con los metales, especialmente en ambientes alcalinos, donde la afinidad es mayor (González, 1993,1995; Baker y Senft, 1995; Yin *et al.*, 1996). De esta forma los metales pesados quedan adsorbidos en la materia orgánica del suelo y en otras formas de materia orgánica humificada (Rieuwerts *et al.*, 1998; Silveira *et al.*, 2003; Basta, 2004). Por lo tanto, al aumentar la cantidad de materia orgánica en el suelo también aumenta la formación de complejos órgano-metálicos. En general, las plantas no absorben complejos metálicos grandes por lo que su biodisponibilidad disminuye, sin embargo, también existen compuestos orgánicos solubles asociados a los metales pesados (Alloway, 1995b).

3.3.2.3. Contenido y tipo de arcilla.

La mayor parte de las arcillas se caracterizan por tener cargas eléctricas principalmente negativas en su superficie. Estas cargas son responsables de la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) del suelo, constituyen un freno al movimiento de los cationes metálicos en la solución del suelo, hacen que los metales permanezcan por más tiempo en el suelo y disminuyen su solubilidad y biodisponibilidad (Kabata-Pendias, 2000).

Tanto el contenido como el tipo de arcillas son importantes en la capacidad de retención de los iones. El tipo de arcilla tiene que ver con su estructura y se tienen arcillas con carga permanente, es decir, carga generada por sustitución isomórfica, y arcillas con carga variable o dependiente del pH, la cual es generada por la adsorción o remoción de iones hidrógeno en la superficie de los coloides (Rieuwerts, *et al.*, 1998). Por lo tanto, el tipo de arcilla afecta la CIC y el grado de retención de los cationes metálicos en el suelo. Como ejemplo, las arcillas montmorilloníticas tienen la mayor capacidad de retención para Cu y Cd y las kandíticas presentan la menor capacidad de retención González (1995).

3.3.2.4. Potencial redox.

Las condiciones de oxido/reducción (redox) de un suelo pueden influenciar la biodisponibilidad de los metales. La condición redox afecta el tipo de especies de metales en la solución suelo alterando su solubilidad (Patrick y Jugsujinda, 1992, Kabata-Pendias, 2000). El potencial redox tiene un gran efecto sobre la especiación y solubilidad del Mn en

la solución suelo, el cual puede existir como Mn(II), Mn(III) y Mn(IV). Sólo la forma reducida M(II) es más estable y soluble en la solución suelo (Sajwan y Lindsay, 1986). En los suelos compactados e inundados, que tienen poca aireación, se ven favorecidas las condiciones de reducción, incrementando la biodisponibilidad de algunos metales como el Mn, Cd, Cu, Cr y Zn y aumentando su toxicidad (Kabata-Pendias, 2000; Reichman, 2002).

3.3.2.5. Óxidos de hierro, manganeso y aluminio.

Los óxidos hidratados de Fe, Mn y Al adsorben metales pesados en forma específica y determinan su biodisponibilidad (Miller *et al.*, 1987). También actúan en el intercambio catiónico (Basta y Tabatabai, 1992) ya que, dependiendo del pH pueden tener carga negativa en su superficie. Los óxidos también pueden co-precipitar a los iones metálicos (Martinez y McBride, 1998). Al aumentar el contenido de óxidos hidratados en el suelo aumentan los sitios de adsorción para los metales y se reduce directamente su biodisponibilidad (Ghanem y Mikkelsen, 1988). La importancia de los óxidos hidratados en la retención de los metales depende aparentemente de las condiciones de oxido-reducción del suelo, ya que en condiciones reductoras hay mayor disolución de los óxidos (Rieuwerts *et al.*, 1998). Recientemente se ha demostrado que los óxidos de Fe y Mn tiene mayor capacidad de adsorción de metales pesados que los óxidos de Al y otros minerales de arcilla (Brown y Parks, 2001, citado por Basta, 2004).

Los óxidos hidratados de Fe y Mn influyen la solubilidad de Pb, Zn, Cd, y Cu; los óxidos de Mn en particular presentan una fuerte afinidad por la adsorción de Pb y probablemente en menor grado por la adsorción de Cd (Rieuwerts *et al.*, 1998).

A menor grado de cristalinidad, los óxidos de Fe, Mn y Al tienen mayor adsorción de metales pesados en el suelo (Basta, 2004). La superficie de los óxidos es más reactiva desde el punto de vista químico en la medida que sea menos cristalina, situación que se ve favorecida en suelos de zonas con clima húmedo, como ocurre con los suelos de la zona centro sur del país.

3.3.2.6. Presencia de cationes y aniones en la solución suelo.

La adsorción de los cationes metálicos es un proceso selectivo que depende principalmente de la carga y radio iónico de los cationes, existiendo una competencia por los sitios de adsorción (Rieuwerts *et al.*, 1998). Por ejemplo, el Ca^{+2} compite efectivamente con los cationes de metales pesados por sitios de adsorción, y esta

competencia puede ser mayor para Zn y Cd que para Cu y Pb (Pierangeli *et al.* 2001,2003). Esto ocurre porque el Zn y el Cd están retenidos en el suelo básicamente por reacciones de intercambio, mientras que el Cu y el Pb forman complejos con la materia orgánica y con los óxidos de Fe, Mn, y Al (Silveira *et al.*, 2003). La concentración de aniones también puede tener efecto sobre la solubilidad de los metales; los aniones tanto inorgánicos como orgánicos pueden formar complejos con los cationes metálicos y tal reacción puede afectar la biodisponibilidad de los metales (Rieuwerts *et al.*, 1998).

3.3.2.7. Otros factores

Hay otros factores que afectan la solubilidad de los metales en el suelo y su biodisponibilidad para las plantas. Entre ellos la actividad microbiana del suelo, por ejemplo, puede inmovilizar metales favoreciendo la precipitación de sulfatos y óxidos de Fe hidratados (Ernest, 1996). Las bacterias del suelo afectan la biodisponibilidad al adsorber metales a través de grupos orgánicos funcionales de su pared celular (Fein *et al.*, 1997) o al acidificar el suelo (Ernest, 1996).

Las propiedades físicas del suelo también pueden afectar la biodisponibilidad, por ejemplo el anegamiento y la compactación bajan el potencial redox del suelo (Reichman, 2002). La temperatura es otro factor, así la absorción de Cd y Pb por la planta al igual que de otros iones es función de la temperatura (Hooda y Alloway, 1993; Miller y Friedland, 1994). Además, a bajas temperaturas, la tasa de descomposición de la materia orgánica es menor.

La actividad de las raíces afecta la biodisponibilidad al bajar el pH de la rizósfera. Al exudar ácidos orgánicos se solubilizan los metales y su absorción por las plantas aumenta (Krishnamurti *et al.*, 1997, Esteban, *et al.*, 2003). Los exudados orgánicos de las raíces también pueden actuar como agentes complejantes de los metales y pueden movilizar los metales adsorbidos a la solución suelo (Krishnamurti *et al.*, 1997)

3.3.3. Formas de medición.

La biodisponibilidad puede ser medida por método químico utilizando agentes quelantes como el EDTA y el DTPA, los cuales quelan o captan todo ión metálico que se encuentre en la solución del suelo (Kabata-Pendias, 2000; Reichman, 2002). Otra forma de medir la biodisponibilidad de los metales pesados es determinando la absorción de cada metal. Si bien este método sería el ideal, tiene algunos inconvenientes. Los ensayos de campo tienen una variabilidad alta debido en parte a que las condiciones de humedad y

temperatura no son controlables y se tiene que contar con repeticiones al menos durante tres años. Los ensayos de invernadero ofrecen una buena alternativa, son de corta duración y permiten controlar las variables de temperatura y humedad.

3.4. Extracción secuencial.

3.4.1. Estimación de la disponibilidad de metales pesados por medio de extracción secuencial.

Los metales pesados y traza en el suelo pueden formar parte de la solución y de la fase sólida del mismo. En esta última están distribuidos entre los distintos componentes del suelo y su asociación con ellos da lugar a formas químicas que determinan su movilidad y, por tanto, su disponibilidad. Estas formas son las de metal soluble, intercambiable, complejoado o adsorbido en la materia orgánica, adsorbido u ocluido en los óxidos y carbonatos, asociado con minerales de arcilla y con minerales primarios (Emmerick *et al.*, 1982). El conocimiento de las formas químicas del metal en el suelo entrega una mayor información acerca de su comportamiento y, para determinarlas, se han desarrollado procedimientos de extracción secuencial. Esta constituye una herramienta utilizada para entender la química de los metales pesados y metaloides en el suelo. Está basada en una solubilización secuencial de los metales, utilizando reactivos químicos que van incrementando su capacidad de extracción en cada etapa sucesiva del fraccionamiento (Keller y Védy, 1994). Este procedimiento no es completamente específico y podría ocurrir un solapamiento entre las fracciones del metal (Xiao-Quan y Bin, 1993; Kheboian *et al.*, 1987; Ramos *et al.*, 1994). Pese a la incertidumbre sobre la selectividad de los extractantes y posibles problemas de re-adsorción, estos procedimientos de extracción proveen una metodología semicuantitativa para la determinación de formas de metales traza (Ribeiro y Mexia, 1997). La información que proporciona este procedimiento es potencialmente útil para predecir la disponibilidad y movilidad de los metales pesados en los suelos agrícolas y suelos contaminados (Miller *et al.*, 1986). El principal problema en el diseño de esquemas de extracción secuencial es encontrar reactivos que sean eficaces para solubilizar una determinada forma del elemento presente en el suelo. Junto a ello también es importante establecer el orden de las etapas de extracción secuencial.

Para armonizar los diferentes esquemas, la European Community Bureau of References (ECBR) propuso un protocolo de extracción en tres etapas (Ure *et al.*, 1993; Whalley y Grant, 1994), el cual disminuye el tiempo de análisis y la complejidad respecto de otras

metodologías descritas en la literatura (Tessier, 1979, Howard y Shu, 1996). Pérez Cid *et al.* (2001) usaron el material de referencia CRM-601 con contenidos de varios metales extraíbles en las tres fracciones del método de la EBCR y validaron un método rápido basado en extracciones simples y calentamiento en horno microondas; los autores concluyeron que este método acelerado podría ser empleado para predecir la movilidad de metales pesados en muestras de diferentes matrices.

3.4.2. Extracción secuencial en suelos tratados con lodos.

La aplicación de lodos a los suelos trae consigo un aporte de materia orgánica que puede cambiar las formas químicas de los metales presentes en él. Así Chang *et al.* (1982) demostraron que la aplicación de lodos aumentó la concentración de Cd y Zn en los tejidos de las plantas. Shuman (1988) encontró resultados similares al evaluar la distribución de Mn, Cu, Fe y Zn en suelos tratados con lodos, ya que Mn y Fe cambiaron desde sus formas menos solubles a formas más lábiles. En suelos de uso agrícola la materia orgánica tiende a volver al valor original del suelo, lo que implicaría una liberación importante de metales, sin embargo, hasta el momento no se han detectado problemas por exceso de metales disponibles y se estima que éstos reaccionarían con los compuestos inorgánicos del suelo (Chang *et al.*, 1997). Un estudio realizado por Ahumada *et al.*, (2004) en tres suelos de la zona central de Chile para evaluar la influencia de un biosólido sobre la movilidad de metales, considerando como variables tiempo de incubación y dosis de lodos, mostró que la distribución de las formas lábiles, potencialmente lábiles e inertes dependía del tipo de suelo y del metal. Además, mostró que la aplicación de lodos incrementó la concentración de los metales en los suelos y las formas lábiles de algunos de ellos, observándose un efecto predominantemente positivo en el caso de Zn.

El fraccionamiento químico de los metales pesados permite detectar cambios en el suelo como producto de la incorporación de agentes que lo benefician o bien lo degradan, cambios en las propiedades químicas, estacionales y otras. El problema es la falta de estandarización de los métodos y la complejidad que lo hace poco útil como análisis de rutina.

3.5. Efecto de los metales pesados en el suelo.

3.5.1. Contaminación y polución.

El suelo no es solamente un receptor geoquímico para los contaminantes sino que también actúa como un regulador natural que controla el transporte de elementos químicos y sustancias a la atmósfera, hidrosfera y biota. En distintas publicaciones se ha definido *contaminación de suelo* y *polución de suelos* como dos términos diferentes. Knox *et al.* (1999) se refieren a suelo contaminado como un suelo cuyo estado químico se desvía de la composición normal pero no tiene un efecto negativo hacia los organismos. La polución ocurre cuando un elemento o una sustancia está presente en concentraciones mayores que la natural ("background" o línea base) como un resultado de la actividad humana y tiene un efecto negativo sobre el ambiente y sus componentes. Los suelos no se consideran polucionados a menos que exista una concentración umbral que empiece a afectar los procesos biológicos. El término polución ha sido poco aceptado. La Unión Europea ha propuesto las directivas de Kelley (**Cuadro 3.5.1.1**) para clasificar los suelos según grado de contaminación por metales pesados y establece cinco categorías: suelo: no contaminado, contaminación ligera, contaminación, contaminación alta y contaminación inusualmente alta.

Los metales pesados y elementos traza originados en distintas fuentes pueden llegar a la superficie del suelo. Su destino posterior dependerá de las propiedades físicas y químicas del suelo y especialmente de su especiación. Aunque la química de los contaminantes del suelo ha sido objeto de numerosos estudios, el conocimiento del comportamiento de los elementos traza contaminantes es incompleto. La persistencia de los contaminantes en el suelo es mucho más larga que en otros compartimentos de la biosfera, y la contaminación de suelos, especialmente por metales pesados, parece ser virtualmente permanente.

Los metales acumulados en el suelo desaparecen lentamente por lixiviación, absorción por las plantas y erosión. En el **Cuadro 3.5.1.2** se muestra la vida media estimada para algunos metales pesados mediante estudios de lixiviación realizados por Limura *et al.* (1977), junto con el tiempo de residencia, según datos recopilados por Bowen (1979) para suelos en clima templado. En suelos de bosques lluviosos tropicales la velocidad de lixiviación de los elementos es mucho mayor y la vida media es más corta estimándose en alrededor de 40 años. Todas las estimaciones que se han realizado indican claramente que la remoción completa de los contaminantes metálicos de los suelos es casi imposible.

Cuadro 3.5.1.1. Directivas de Kelley para la clasificación de suelos contaminados

Parámetro	Valores típicos para suelos no contaminados	Contaminación ligera	Contaminación	Contaminación alta	Contaminación inusualmente alta
----- mg/kg suelo seco -----					
pH (ácido)	6 - 7	5 - 6	4 - 5	2 - 4	< 2
pH alcalino	7 - 8	8 - 9	9 - 10	10 - 12	>12
Arsénico	0 - 30	30 - 50	50 - 100	100 - 500	> 500
Cadmio	0 - 1	1 - 3	3 - 10	10 - 50	> 50
Cromo	0 - 100	100 - 200	200 - 500	500 - 25000	> 2500
Cobre (disponible)	0 - 100	100 - 200	200 - 500	500 - 25000	> 2500
Plomo	0 - 500	500 - 1000	1000 - 2000	2000 - 1,0%	> 1%
Plomo disponible	0 - 200	200 - 500	500 - 1000	1000 - 5000	> 5000
Manganes o	0 - 500	500 - 1000	1000 - 2000	2000 - 1,0%	> 1,0%
Níquel (disponible)	0 - 20	20 - 50	50 - 200	200 - 1000	> 1000
Cinc (disponible)	0 - 250	250 - 500	500 - 1000	1000 - 5000	> 5000

Fuente: c:\ukqaa\steering committee info\environment agency and waste\code of practice & risk assessment \environmental testing and emerging uk and eu legislation November,2002.doc Page 11 of 11
Date printed: 30/01/03 13:32

Cuadro 3.5.1.2. Vida media y tiempo de residencia de algunos metales pesados en el suelo.

Elemento	1ª vida media, según estudios de lixiviación (Limura et al, 1977).	Tiempo de residencia, en clima templado (Bowen, 1979).
-----Años-----		
Ni		1000 a 3000
Cu	310 a 1500 años	1000 a 3000
Zn	70 a 510	1000 a 3000
Se		1000 a 3000
Cd	13 a 1100	75 a 380
Hg		500ª 1000
Pb	740 a 5900	1000 a 3000

De acuerdo a la información disponible, actualmente en Chile no existirían suelos de uso agrícola polucionados o contaminados.

3.5.2. Toxicidad

El efecto de los metales pesados en la vida de los organismos del suelo y en los principales procesos biológicos (degradación de la materia orgánica, fijación de nitrógeno, respiración) es de consideración. Los microorganismos son más sensibles al estrés por metales pesados que los animales del suelo o plantas (Giller *et al.*, 1998). La mayor parte del riesgo ecológico se asocia con los metales pesados que están biológicamente disponibles para la absorción. (Basta, 2004). La lombriz de tierra (*Eisenia foetida*) es sensible a suelos contaminados con Zn, Cd y Pb (Condor *et al.*, 2001) pero al aplicar enmiendas que inmovilizan los metales pesados, se observó una reducción de la toxicidad, mostrando una relación de los metales pesados biodisponibles con la ecotoxicidad. Los metales pesados no son degradados en los suelos y muchos son considerados como toxinas bioacumulativas persistentes (PBTs). El riesgo para la salud humanas y los ecosistemas depende de la solubilidad y biodisponibilidad de los metales pesados en el suelo, por ende, la inmovilización química de estos contaminantes reduciría el riesgo ecológico (Basta, 2004).

Síntesis

- Los metales pesados (MP) en el suelo pueden ser de origen natural y antrópico.
- El contenido de MP en los suelos del país está muy relacionado con la composición geoquímica del suelo y la cercanía a explotaciones mineras
- El aporte de MP a suelos de uso agrícola puede ocurrir a través de la depositación atmosférica, del riego y de las aplicaciones de fertilizantes, plaguicidas, enmiendas inorgánicas y enmiendas orgánicas, principalmente lodos de plantas de tratamiento de agua servidas, composts y guanos.
- En el suelo, los MP se asocian con distintas fracciones: (1) en solución, como iones de metal libre y complejos metálicos solubles, (2) adsorbida en los sitios de intercambio de los constituyentes inorgánicos del suelo, (3) ligada a la materia orgánica, (4) precipitadas como óxidos, hidróxidos y carbonatos, y (5) residual en las estructuras de los minerales silicatados.
- La biodisponibilidad de metales pesados en el suelo está dada por las fracciones soluble y adsorbida, inmediatamente disponibles para su absorción por las plantas.
- La biodisponibilidad depende de la solubilidad de los metales, de las propiedades del suelo como pH, potencial redox, textura, contenido y tipo de arcillas, materia orgánica, óxidos de Fe, Mn y Al, y cationes y aniones en solución. También depende de los procesos que ocurren en el suelo como intercambio catiónico, adsorción/desorción, precipitación/disolución y formación de complejos.
- La biodisponibilidad de MP puede ser medida por método químico utilizando agentes quelantes como el EDTA y el DTPA, o mediante ensayos de invernadero o campo.
- La extracción secuencial de los MP, que mide las distintas fracciones, permite conocer las formas en que se encuentran los MP en el suelo.
- Se analizan los conceptos de contaminación de suelo y polución de suelos. De acuerdo a la información disponible, actualmente en Chile no existirían suelos de uso agrícola contaminados o polucionados.
- Los MP pueden generar problemas de toxicidad que afectan la vida de los organismos del suelo, los principales procesos biológicos (degradación de la materia orgánica, fijación de nitrógeno, respiración) y la producción y calidad de los cultivos.
- En el país existe poca información sobre el contenido de MP y su biodisponibilidad en los suelos de uso agrícola. Surge como una necesidad que tanto el Estado como la

empresa privada financien investigación sobre las líneas base y la biodisponibilidad de los metales pesados.

3.5.3. Literatura citada

- Adriano, D.C. 1991. Metals from natural and anthropogenic sources. *In*: Adriano, D.C. (ed.) Water, air, and soil pollution. Kluwer Academic Publishers. 57-58: 699-675. Special volume: Metals in soils, waters, plants and animals.
- Ahumada, Inés, Paula Escudero, M. Adriana Carrasco, Gabriela Castillo, Loreto Ascar and Edwar Fuentes. 2004. Use of sequential extraction to assess the influence of sewage sludge amendment on metal mobility in Chilean soils. *J. Environ. Monit.* 6, 327-334
- Alloway, B.J. 1995a. Chapter 3: The origin of the heavy metals in soils. *E In*: Alloway, B.J. (ed.). Heavy metals in soils. Blackie Academic and Professional, London, 2nd. edition. pp. 38-57.
- Alloway, B.J. 1995b. Chapter 2: Soil process and the behavior of the heavy metals. *In*: Alloway, B.J. (ed.). Heavy metals in soils. Blackie Academic and Professional, London, 2nd edition. pp.11-37.
- Baker, D.E. y Senef, J.P. 1995. Chapter 8: Copper. *In*: Alloway, B.J. (ed.). Heavy metals in soils. Blackie Academic and Professional, London, 2nd. Edition. pp. 179-205.
- Basta N.T. 2004. Heavy metal and trace element chemistry in residual-treated soil: Implications on metal bioavailability and sustainable land application. *In*: Sustainable land application Conference, January, 4-8, Florida; University of Florida.
- Basta, N.T. and Tabatabai, M.A. 1992. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: II. Effect of pH. *Soil Science*, 153: 195–204.
- Boekhold, A.E., Temminghoff, E.J.M. and Van der Zee, S.E.A.T.M. 1993. Influence of electrolyte composition and pH on cadmium sorption by an acid sandy soil. *Journal of Soil Science*, 44: 85–96.
- Bohn, H.; McNeal, B. and O'Connor, G. 1979. *Soil Chemistry*. New York. 329 p.
- Bowen, H.J.M. 1980. *Environmental chemistry of the elements*. Academic Press, New York. 333.

- Brümmer G., K.G.Tiller, U. Herms, and P.M. Clayton 1983. Adsorption/desorption and/or precipitation/dissolution processes of zinc in soils. *Geoderma* 31:337-354
- Chang A. C., H. Hyun and A.L. Page. 1997. Cadmium uptake for swiss chard grown on composted sewage sludge treated field plots: Plateau or Time Bomb?. *Journal of Environmental Quality*. 26:11-19.
- Chang A.C., T.C.Granato, and A.L. Page 1992. A methodology for establishing phytotoxicity criteria for chromium, copper, nickel and zinc in agricultural land application of municipal sewage sludges. *Journal of Environmental Quality*. 21:521-536.
- Chang, A.C. A. L. Page, and F. Bingham. 1982. Heavy metal absorption by winter wheat following termination of cropland sludge applications. *J. Environ. Qual.* 11:705-708.
- CONAMA (Comisión Nacional del Medio Ambiente). 2000. Anteproyecto de reglamento para el manejo de lodos no peligrosos generados en plantas de tratamiento de aguas. CONAMA 200. www.conama.cl.
- Condor, J.M., Lanno, R.P. and Basta, N.T. 2001. Assessment of metal availability in smelter soil using earthworms and chemical extractions. *Journal of Environmental Quality*. 30:1231-1237.
- Davies, B.E. 1995. Chapter.9 : Lead. *In*: Alloway, B.J. (ed.). *Heavy metals in soils*. Blackie Academic and Professional, London. 2nd Edition, pp. 206-223.
- Diez, T. ; Müller, C. 1997.: Boden-Dauerbeobachtungsflächen (BDF) (long-time soil-monitoring) Teil II (part II), Stoffeinträge, Stoffausträge, Schwermetall-Bilanzierung verschiedener Betriebstypen (Input, Output, heavy metal balances of different kind of farms; *In*:: *Bodenkultur und Pflanzenbau* (soil and plantgrowing), Schriftenreihe der Bayerischen Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau (editor).
- ECUS, Environmental Consultancy University of Sheffield (Ed.). 1996. Trace metals distributions in the soil of the Puchuncaví valley near the Ventanas Copper Smelter, Region V, Chile. Interpretation of the soil data. British. pp. 10-14.
- Elliot, H.A. and G.A. Shields. 1988. Comparative evaluation of residual and total metal analysis in polluted soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 19:1907-1917.
- Emmerick, W.E., L.J.Lund, A.L. Page, and A.C. Chang.1982. Solid phase forms of heavy metals in sewage sludge treated soils. *J. Environ. Qual.*, 11:178-181.

- Ernst, W.H.O. 1996. Bioavailability of heavy metals and decontamination of soils by plants. *Applied Geochemistry*, 11, 163–167.
- Esteban, E., S.Vázquez and R. Carpena. 2003. White lupin response to arsenate. Meeting in Stockholm, Sweden: Workshop “Phytoremediation of toxic metals” June, 12-15, 2003
- Eurich-Menden, B.; B.Wegener, and S.Hackenberg. 1996.: Humuswirtschaft in Deutschland (Humus in Germany); Institut für Bodenkunde und Bodenerhaltung der Justus-Liebig-Universität Gießen/Germany.
- EUROPEAN COMMISSION (E.C.). 2003. Disposal and recycling routes for sewage sludge-Part 2. [En línea] Unión Europea. (consultado el 7 de Septiembre de 2004) http://europa.eu.int/comm/environment/waste/sludge/sludge_disposal2.pdf
- Evans, L.J. 1989. Chemistry of metal retention by soils. *Environmental Science and Technology*, 23, 1046–1056.
- Fein, J.B., C.J. Daughney, N. Yee, and T.A. Davis. 1997. A chemical equilibrium model for metal adsorption onto bacterial surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 3319–3328.
- Garcia-Miragaya, J. and A.L. Page. 1976. Influence of ionic strength and inorganic complex formation on the sorption of trace amounts of Cd by montmorillonite. *Soil Science Society of America Journal*, 40: 658–663.
- Giller, K., E. Witter, and S.P. McGrath. 1998. Toxicity of heavy metals to microorganisms and microbial processes in agricultural soil: A review. *Soil Biol. Biochem.* 30:564–572.
- González M., S. 1993. Reducción de la toxicidad del cobre y cadmio en alfalfa mediante el uso de abonos orgánicos. *Agricultura Técnica (Chile)* 57: 245-249.
- González M., S. 1994a. Geoquímica de elementos trazas en Chile. *In: González, S. (ed.). Impacto ambiental de los metales pesados en Chile. INIA-INACAP-U. de Chile. Santiago. pp.10-29.*
- González M., S. 1994b. Capítulo 11. Estado de la conservación de suelos en Chile. *In: CONAMA (ed.). Perfil Ambiental de Chile. Secretaría Técnica, CONAMA, Santiago. pp. 199-234.*
- González M., S. 1995. Cap. 17: Copper upper critical levels for plants on copper-polluted soils and the effect of organic additions. *In: Adriano, D.C.; Z-E.; Chen, S-S. Yang,*

- (eds.) Biochemistry of trace elements. Science and Technology Letters, Northwood. pp. 195-203.
- González M., S. 1995. Chapter 17: Copper upper critical levels for plants on copper-polluted soils and the effect of organic additions. *In*: Adriano, D.C.; Z-E. Chen, S-S. Yang, (eds.) Biochemistry of trace elements. Science and Technology Letters, Northwood. pp. 195-203.
- González M., S.. and C. Blaser, 1997. Heavy Metal isolines curves in soils affected by mining emissions. *In*: Iskandar, I.K; S.E. Hardy, A.C. Chang,; and G.M. Pierzynski, (eds.). Fourth International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements. Extended Abstracts, Berkeley, California. USA. pp. 47-48
- González M., S.; R. Ite, y X. Gálvez. 1997. heavy metal profiles in chilean agricultural soils: a transect from the III Region of Atacama to the XI Region of Aysén. *In*: Iskandar, I.K; S.E. Hardy, A.C. Chang,; and G.M. Pierzynski, (eds.). Fourth International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements. Extended Abstracts, Berkeley, California. USA. pp. 43-44.
- Hooda, P.S. and B.J. Alloway. 1993. Effects of time and temperature on the bioavailability of Cd and Pb from sludge-amended soils. *Journal of Soil Science*, 44 : 97–110.
- Howard, J.L.; and J. Shu. 1996. Sequential extraction analysis of heavy metals using a chelating agent (NTA) to counteract resorption. *Environ. Pollut.* 1996, 91: 89-96.
- Iimura, K., H. Ito, M. Chino, T. Morishita,., and H. Hirata, 1977. Behavior of contaminant heavy metal in soil-plant system, *Proc. Inst. SEFMIA*, Tokyo, 1977, 357.
- INIA, 1990. Fuentes de contaminación con residuos de plaguicidas organoclorados y metales pesados en sectores agrícolas, regiones IV a XI. Informe Final. Proyecto FIA 1/86.
- INIA. 1986. Contaminación ambiental en el valle Aconcagua, V Región. Informe Final. Proyecto FIA 72/81.
- Jarvis, S.C. and L.H.P. Jones. 1980. The contents and sorption of cadmium in some agricultural soils of England and Wales. *Journal of Soil Science*, 31: 469–479
- Kabata-Pendias, A.; S. Dudka, A. Chlopecka, and T. Gawinowska. 1992. Chapter. 3: Background levels and environmental influences on trace metals in soils of the

- temperate humid zone of Europe. *In*: Adriano, D.C. (ed.). Biogeochemistry of trace metals. Advances in trace substances research. Lewis Publishers, Boca Raton, pp. 62-75.
- Kabata-Pendias, Alina. 2000. Trace elements in soils and plants. Third Edition. CRC Press, -Boca Raton, USA.
- Keller, C; F.L Domergue,. and J.-C. Vedy. 1992. Chapter.4: Soil interaction. *In*: VERNET, J.P. Impact of the heavy metals on the environment. Volume 2 : Heavy metals in the environment. Editorial Elsevier, New York. pp. 247-269.
- Keller,C. and J.C. Vedy. 1994. Distribution of cadmium and copper fractions in two forest soils. *J. Environ. Qual.*, 23:987-999.
- Kheboian,C. and C.F. Bauer. 1987. Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. *Anal. Chem.*, 59:1417-1423.
- Knox, S.A. (formerly A. Chlopecka), A.P. Gamerdinger, D. Adriano, R.K. Kolka, and D:L. Kaplan. 1999. Sources and practices contributing to soil contaminants, in bioremediation of contaminated soils, *Am. Soc. Agron.*, Madison, WI, 1999,53.
- Krishnamurti, G.S.R., G.Cieslinski, P.M. Huang, and K.C.J. Van Rees. 1997. Kinetics of cadmium release from soils as influenced by organic acids: Implication in cadmium availability. *Journal of Environmental Quality*, 26 : 271–277.
- Lasat M. 2001. The uses of plants for removal of toxic metal from contaminated soil. US-EPA
- Ma, L.Q. and G. Rao. 1997. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils. *J. Environ. Qual.*, 26:259-264.
- Martinez, C.E. and M. McBride, 1998. Solubility of Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} in aged coprecipitated with amorphous iron oxides. *Environmental Science and Technology*. 32 : 743-748.
- McBride, M., S. Sauve, and W. Hendershot. 1997. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *European Journal of Soil Science*. 48 : 337-346.
- McLaren, R.G., R.S. Swift, and J.G. Williams,. 1981. The adsorption of copper by soil materials at low equilibrium solution concentrations. *Journal of Soil Science*, 32 : 247–256.

- Miller, E.K and A.J. Friedland. 1994. Lead migration in forest soils: Response to changing atmospheric inputs. *Environmental Science and Technology*, 28, 662–669.
- Miller, W. P., D. C. Martens, and L.W. Zelazny. 1986. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50: 598-601.
- Miller, W.P., D.C. Martens, and L.W. Zelazny, 1987. Short-term transformations of copper in copper-amended soils. *Journal of Environmental Quality*. 16, 176-180.
- Naidu R., D. Oliver, and S. McConnell. 2003. Heavy metal phytotoxicity in soils. *In: Proceedings of the fifth national workshop on the assessment of site contamination*. Ed. Langley A., M.Gilbey and B. Kennedy. National Environment Protection Council (NEPC) Australia. pp. 235-241.
- Naidu, R., and D. Oliver. 2003. Uptake of copper (Cu), Lead (Pb), cadmium (Cd), arsenic (As) and dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) by vegetables grown in urban environments. Ed. Langley A., Gilbey M. and Kennedy, B. National Environment Protection Council (NEPC) Australia. pp. 235-241.
- Patrick, W.H., Jr. and A. Jugsujinda. 1992. Sequential reduction and oxidation of inorganic nitrogen, manganese, and iron in flooded soil. *Soil Science Society of America Journal*. 56 : 1071-1073.
- Pérez Cid, B., A. Fernández Alborés, E. Fernández Gómez and E. Falqué López. 2001. Metal fractionation in olive oil and urban sewage sludges using the three-stage BCR sequential extraction method and microwave single extractions. *Analyst* 126: 1304-1311.
- Phillips I.R. 1999. Copper, lead, cadmium and zinc sorption by waterlogged and air-dry soil. *Journal of Soil Contamination* 3:343-364
- Pierangeli M.A.P; L.R.G. Guilherme; L.R.; Oliveira, A N.Curi; and N.L.N. Silva. 2001. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção-dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.36, pp.1077-1084
- Pierangeli M.A.P; L.R.G Guilherme; L.R.;Oliveira, A N.Curi; N.L.N. Silva. 2003. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio na adsorção de cádmio em Latossolos brasileiros. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.38, p.737-745.

- Piersynski, G. M., J.T. Sims, and G.F. Vance. 2000. Soils and environmental quality. Second edition. CRC Press Boca Raton, London New York. Washinton, D. C. 459p.
- Ramos, L., L.M.Hernández, and M.J.González.1994. Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from or near Doñana National Park. J. Environ. Qual., 23:50-57.
- Ribeiro, A.B., J. Mexia.1997. A dynamic model for the electrokinetic removal of copper from a polluted soil. J. Hazardous Materials, 56: 257-271.
- Riechaman M.S. 2002. The responses of plants to metals toxicity: A review focusing on copper, manganese and cinc. Australian Minerals and Energy Environment Foundation 54p.
- Rieuwerts J.S., Thonton I., Farago M.E and Ashmore M.R. 1998. Factors influencing metals bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals. Chemical Speciation and Bioavailability, 10(2): 61-75.
- Sajwan, K.S. and W.L. Lindsay. 1986. Effects of redox on zinc deficiency in paddy rice. Soil Science Society of America Journal. 50: 1264-1269.
- Sampling, A. 1980. Chapter.10: Biochemistry, trace elements, and mineral exploration. Practical Consideration in biochemical prospecting. *In*:: Davies, B.E. (ed.). Applied soil trace elements. John Wiley & Sons Editorial. Toronto. ppp. 358-380.
- Shuman, L.M. 1988. Effect of organic matter on the distribution of manganese, copper, iron, and zinc in soil fractions. Soil Sci. Soc. Am. J., 52: 136-141.
- Silva, C. 2004. Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos. Tesis Mestre em Agronomia, área de concentração: Solos e nutrição de plantas. Piracicaba, Estado de São Paulo, Brazil. 79 p
- Silviera M.L.A., L.R.F. Alleoni, and L.R.G. Guilherme. 2003. Biosolids and heavy metals in soils. Scientia Agricola 60 (4): 793-806.
- Sims, J.T., and J.S. Kline. 1991. Chemical fractionation and plant uptake of heavy metals in soils amended with co-composted sewage sludge. J. Environ. Qual. 20:387-395.
- Spiegel H. 2002. Trace element accumulation in selected bioindicators exposed to emissions along the industrial facilities of Danube Lowland. Turk. Journal Chemistry. 26: 815-823.

- Sposito, G. 1986. Sorption of trace metals by humic materials in soils and natural waters. *Crit. Rev. Environ. Control* 16(2):193-229.
- Sposito, G. 1989. *The chemistry of soils*. New York: Oxford University. 277 p.
- Tessier, A.; P.G.C.Campbell; M. Benson. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of trace metals. *Anal. Chem.* 51:844-851.
- Umweltbundesamt (UBA) (1997): *Daten zur Umwelt 1997*. (Environmental data about Germany), Berlin/Germany
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA). 1993. Standards for use or disposal of sewage sludge. Final rule, 40 CFR Part 503. *Federal Register* 58(32): 9248-9415. 19 Feb. 1993. U. S. Gov. Print. Office, Washington, DC, USA.
- Ure, A.M., Ph. Quevauviller, H. Muntau and B. Griepink. 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediment. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of BCR of the commission of the European communities. *International J. Environmental Analytical Chemistry*, 51:135-151.
- Von Sothen, F. 2001. The heavy metal input on farmland: an indicator for a sustainable agriculture system. *In: Seminar on sustainable agriculture in central and eastern European countries: The environmental effects of transition and needs for change*. Nitra/Slovakia, 10-16 Septiembere.
- Whalley, C. and A. Grant. 1994. Assessment of the phase selectivity of the European Community Bureau of Reference (BCR) sequential extraction procedure for metals in sediment. *Analytica Chimica Acta.*, 291:287-295.
- Wilcke, W; H. Döhler. 1995: *Schwermetalle in der Landwirtschaft (Farming and heavy metals)*; Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBL) (Editor), Darmstadt/Germany.
- Xiao-Quan,S. and C.Bin. 1993. Evaluation of sequential extraction for speciation of trace metals in model soil containing natural mineral and humic acid. *Anal.Chem.*, 65:802-807.
- Yin.; H.E Allen, Y. Li,. C.P. Huang, and P.F. Sanders. 1996. Adsorption of mercury (II) by soil: effects of pH, chloride and organic matter. *J. Environ. Qual.* Vol. 25. pp. 837-844.