

REMEDIACION DE SUELOS CONTAMINADOS CON ELEMENTOS TRAZA MEDIANTE EL USO DE BIOSÓLIDOS COMPOSTADOS Y ENMIENDA CALCÁREA. II) EFECTO SOBRE LAS FRACCIONES DE MENOR BIODISPONIBILIDAD DE CINC

SILVANA IRENE TORRI; MARTA SUSANA ZUBILLAGA y R.S. LAVADO

RESUMEN

La biodisponibilidad de elementos traza en suelos contaminados puede reducirse a través de procesos de inmovilización. Se estudió la factibilidad de emplear 'compost' de biosólido con distinto grado de madurez, enmienda calcárea o una combinación de ambas para remediar suelos contaminados con Zn. Los suelos se contaminaron artificialmente, utilizando ciclos de humedecimiento-secado para lograr el equilibrio de Zn entre las distintas fracciones edáficas. Se analizó el efecto de las enmiendas sobre la fracción de menor disponibilidad de Zn, correspondiente a la fracción de precipitados inorgánicos. Se observó que todas las enmiendas incrementaron significativamente la concentración de Zn en esta fracción. Dicho incremento fue similar para los 'compost' con diferente grado de maduración o la enmienda calcárea. Los mayores incrementos significativos se observaron para la aplicación conjunta de 'compost' de biosólido maduro y enmienda calcárea.

Palabras clave. Remedación, Zn, disponibilidad, compost, biosólidos, enmienda calcárea.

CONTAMINATED SOILS REMEDIATION WITH MICRONUTRIENTS USING COMPOSTED BIOSOLIDS AND CALCAREOUS AMENDMENT. II EFFECT OVER Zn BIOAVAILABILITY

SUMMARY

Bioavailability of trace elements in contaminated soils can be reduced through immobilization processes. The feasibility of the employment of biosolid compost with different degree of maturity, calcareous amendment or a combination of both was studied in order to remediate Zn contaminated soils. The soils were artificially contaminated with Zn, using wet-dry cycles to achieve Zn equilibrium among the different soil fractions. The amendment effects on less available Zn fractions, corresponding to the inorganic fraction were analyzed. All the amendments significantly increased the concentration of Zn in this fraction. The magnitude of the increment was similar for the compost with different degree of maturity or the calcareous amendment. However, the greatest significant increment was observed for the application of mature biosolid compost and the calcareous amendment.

Keywords. Remediation, Zn, availability, compost, biosolid, calcareous amendment.

INTRODUCCIÓN

La acumulación en los suelos de elementos potencialmente tóxicos constituye un serio problema ambiental. Estos elementos pueden provenir de diversas fuentes, como emisión vehicular (Lau, Wong, 1982; Yassoglou *et al.*, 1987; Surthland *et al.*, 2000),

vertido incontrolado de efluentes industriales (Schuhmacher *et al.*, 1997), depositación atmosférica de aerosoles (Simonson, 1995), uso de fertilizantes fosforados (Agbenin, Felix-Henningsen, 2001) y de biosólidos (Bhagal *et al.*, 2003) entre otros (Thornton, 1991; Tiller, 1992). Estos elemen-

tos se acumulan en los suelos y presentan una vida media elevada en los organismos vivos (Radha *et al.*, 1997). La toxicidad potencial de los elementos traza está determinado por varios factores, como su concentración, especiación o formas en que se presentan en los suelos, la cual está estrechamente relacionada con su biodisponibilidad (Shuman, 1985). Estos factores están, a su vez, determinados por la naturaleza del elemento y las características y componentes del suelo en cuestión (François *et al.*, 2004). Las tecnologías de remediación implican el uso de operaciones unitarias que alteran la composición o biodisponibilidad de los agentes contaminantes a través de acciones químicas, físicas o biológicas con el fin de reducir su toxicidad, movilidad o volumen en el suelo contaminado. La biodisponibilidad de los elementos traza en los suelos puede reducirse a través de inmovilización química o biológica, utilizando compuestos inorgánicos, como enmiendas calcáreas, o enmiendas orgánicas como biosólidos (Knox *et al.*, 2000; Basta *et al.*, 2001).

El Zn es un elemento esencial para los organismos vivos, desde bacterias hasta seres humanos. La contaminación de suelos con Zn puede originar mermas en los rendimientos de los cultivos debido a efectos fitotóxicos (He *et al.*, 2005). El Zn es uno de los elementos traza de mayor movilidad, debido a que es débilmente retenido por la fase sólida del suelo. El Zn edáfico se encuentra en diferentes formas, con diversa biodisponibilidad, siendo la fracción de precipitados inorgánicos la de menor disponibilidad vegetal (Adriano, 2001). Los factores que influyen en la retención de este elemento son el pH, contenido de materia orgánica, textura del suelo y concentración de sesquióxidos de hierro y manganeso. Se ha observado que la materia orgánica propia de cada suelo (Romney *et al.*, 1977), así como la incorporada a suelos contaminados con fines de remediación (Marquenie *et al.*, 1981) disminuye la biodisponibilidad de Zn. Shuman (1999) observó que las enmiendas orgánicas originan una redistribución de Zn desde formas biodisponibles hacia formas de menor disponibilidad.

Los biosólidos presentan entre un 40-60% de materia orgánica resistente o no disponible para los microorganismos edáficos (Torri *et al.*, 2003). Cuando se incorpora biosólido sin compostar a los suelos, se observa una rápida mineralización durante los primeros 30 días (Torri *et al.*, 2003). Esta mine-

ralización se encuentra acompañada por una elevada biodisponibilidad inicial de elementos traza, particularmente de Zn, originando efectos fitotóxicos (Smith, 1996). La incorporación de biosólidos compostados evitaría el incremento inicial en la biodisponibilidad de Zn. El uso de esta enmienda ofrece, además, una alternativa a otras disposiciones menos ecológicas. Se ha observado que el uso agrícola de 'compost' de biosólidos incrementa los rendimientos de numerosos cultivos hortícolas (Ozores-Hampton *et al.*, 1994; Stoffella, 1995), debido a una mejora en las propiedades físicas de los suelos más que a los nutrientes aportados (Mc. Connell *et al.*, 1993). Por otro lado, el uso de biosólidos compostados incorpora a los suelos materia orgánica resistente al ataque microbiano capaz de fijar elementos traza. Con el tiempo, la mayor proporción de Zn en suelos enmendados con biosólidos se encontró en las fracciones precipitadas (Torri y Lavado, 2005). Por otro lado, se observó que la incorporación de carbonato de calcio reduce la biodisponibilidad de Zn (Morera *et al.*, 2002), favoreciendo su pasaje hacia formas de menor disponibilidad.

El objetivo de este trabajo fue evaluar la influencia del agregado de un compost de biosólido o de una enmienda calcárea sobre las fracciones de menor biodisponibilidad de Zn en un suelo contaminado. A su vez, se quiso determinar en qué medida la madurez del compost modifica la concentración de Zn en dicha fracción.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizó el horizonte superficial de un Argiudol Abrúptico (Serie La Gloria) ubicado en el partido de San Antonio de Areco, provincia de Buenos Aires (34° 04' S, 59° 20' O), de textura franco arcillo limoso.

El ensayo está descrito con detalle en la parte I. El Zn precipitado en forma inorgánica se determinó según la metodología desarrollada por McGrath y Cegarra (1992). Brevemente, se realizó una extracción secuencial, obteniéndose las siguientes fracciones: soluble e intercambiable, mediante extracción con 0.1 M CaCl₂; unida a materia orgánica, mediante extracción con 0.5 M NaOH; precipitados inorgánicos, mediante extracción con 0.05 M Na₂EDTA. Los extractos se determinaron mediante espectrometría de emisión de plasma (ICP).

Los resultados obtenidos fueron analizados mediante análisis de varianza (ANOVA), previa comprobación de

homogeneidad de varianzas (test de Bartlett, $p < 0.05$). Las medias obtenidas se analizaron mediante el test de Tuckey ($p < 0.05$), utilizando el programa Statistics (versión 1.0, 1996).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el suelo contaminado, sin incorporación de 'compost', no se observó modificación en la concentración de Zn correspondiente a la fracción de precipitados inorgánicos a lo largo del período de incubación (Fig. 1).

La incorporación de Compost III incrementó en forma significativa la fracción de Zn inorgánico en los suelos enmendados en todas las fechas de muestreo, en concordancia con lo observado por Halim *et al.* (2003) en suelos contaminados enmendados con material humificado. Sin embargo, el estado de maduración del compost no influyó significativamente en la estabilización de Zn al final del período de incubación. Este resultado posiblemente se deba a que son los componentes inorgánicos presentes

en el biosólido los que favorecen el pasaje de Zn hacia formas precipitadas, particularmente debido a la presencia de óxidos de Fe y Mn en los biosólidos (Moreira *et al.*, 2002; Dvorak *et al.*, 2003). También se ha observado que el Zn precipita como sulfuros y carbonatos, a la vez que se fija a las arcillas e hidróxidos de Fe/Mn, aunque no se ha presentado aún evidencia suficiente de que éstos sean los mecanismos que predominan en la precipitación de Zn en los suelos (Chirenje y Ma, 1999).

La incorporación de enmienda calcárea incrementó en forma significativa la proporción de Zn precipitado con respecto al suelo contaminado sin aplicación de 'compost'. Sin embargo, no se observaron diferencias significativas entre el tratamiento con enmienda calcárea y los suelos enmendados con 'compost' de distinto grado de maduración. Estos resultados indicarían que la incorporación de carbonato de calcio originó un efecto similar al originado por los compuestos inorgánicos introducidos al suelo a través del biosólido.

Los mayores incrementos en la fracción inorgánica de Zn se obtuvieron con la incorporación de

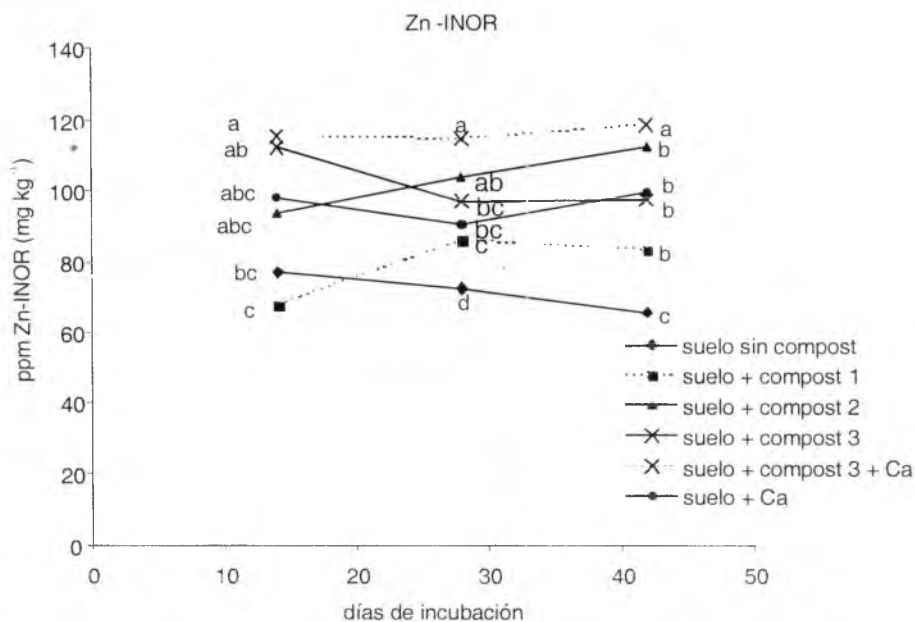


FIGURA 1. Concentración de Zn presente en fracciones inorgánicas en los suelos tratados. Para cada tratamiento, letras diferentes para la misma fecha indican diferencias significativas (Tuckey, $p < 0.05$).

Compost III con la enmienda calcárea. Esta elevada capacidad de retención de Zn también se observó en un suelo artificial creado a partir de biosólido, aunque fue adjudicada al elevado contenido de CaCO_3 (McBride *et al.*, 2000; Usman *et al.*, 2004). En el presente trabajo, el uso conjunto de enmienda calcárea y Compost III produjo un contenido de Zn inorgánico significativamente mayor que la aplicación de calcáreo puro a partir de la segunda fecha de incubación. Por lo tanto, los componentes inorgánicos presentes en el biosólido junto con el efecto originado por la enmienda calcárea contribuyeron a que el Zn pasara a formas de menor disponibilidad.

CONCLUSIONES

El efecto de inmovilización de Zn en los suelos contaminados fue similar entre los 'compost' con distinto grado de maduración y la enmienda calcárea, con las dosis de enmienda utilizadas. La mayor inmovilización de Zn se observó con el uso conjunto de compost de biosólido maduro y enmienda calcárea. Se concluye que el incremento en la concentración de Zn en la fracción de precipitados inorgánicos se debió a la suma de los efectos producidos por cada enmienda en particular.

BIBLIOGRAFÍA

- ADRIANO, C.D. 2001. Trace elements in terrestrial environments. Springer, New York, USA.
- AGBENIN, J. and P. FELIX-HENNINGSSEN. 2001. The status and dynamics of some trace elements in a savanna soil under long-term cultivation. *Science of the Total Environment*, 277 (1-3): 57-68
- BASTA, N.; R. GRADWOHL; K. SNETHEN and J. SCHROEDER. 2001. Chemical immobilization of lead, zinc and cadmium in smelter-contaminated soils using biosólidos and rock phosphate. *Journal of Environmental Quality*, 30: 1222-1230.
- BHOGAL, A.; F. NICHOLSON; B. CHAMBERS and M. SHEPHERD. 2003. Effects of past sewage sludge additions on heavy metal availability in light textured soils: implications for crop yields and metal uptakes. *Environmental Pollution*, 121 (3): 413-423.
- CHIRENJE, T. and L. MA. 1999. Effects of acidification on metal mobility in a papermill-ash amended soil. *Journal of Environmental Quality*, 28: 760-766.
- DVORAK, P.; P. TLUSTOS; J. SZAKOVA; J. CERNY and J. BALIK. 2003. Distribution of soil fractions of zinc and its uptake by potatoes, maize, wheat and barley after soil amendment by sludge and inorganic Zn salt. *Plant, Soil and Environment*, 49: 203-212.
- FRANÇOIS, M.; H. DUBOURGUIER; D. LI and F. DOUAY. 2004. Prediction of heavy metal solubility in agricultural topsoils around two smelters by the physico-chemical parameters of the soils. *Aquatic Sciences*, 66: 78-85.
- HALIM, M.; P. CONTE and A. PICCOLO. 2003. Potential availability next term of heavy metals to phytoextraction from contaminated previous termsoilsnext term induced by exogenous humic substances. *Chemosphere*, 52: 265-275.
- HE, Z.; X. YANG and P. STOFFELLA. 2005. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 19: 125-140.
- KNOX A.; J. REAMAN; M. MENCH and J. VANGRONSVELD. 2000. Remediation of metal and radionucleides contaminated soils by *in situ* stabilization techniques. *En: "Environmental restoration of metals- contaminated soils"*. Editorial IK Iskandar, 21-60.
- LAU, W. and H. WONG. 1982. An ecological survey of lead contents in roadside dusts and soils in Hong Kong. *Environmental Research*, 28: 39-54.
- MARQUENIE, M.; S. VAN DER WERFF; W. ERNST and J. FABER. 1981. Complexing agents in soil organic matter as factors in heavy metal toxicity in plants. *En: Proc. Int. Conf. on Heavy Metals in the Environment*. Amsterdam, 15-18 September. CEP Consultants Ltd, Endimburgh, UK, 222-225.
- MARTÍNEZ, C.E. and H.L.MOTTO. 2000. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. *Environmental Pollution*, 107:153-158.

- McBRIDE, M.; C. MARTINEZ; E. TOPP and L. EVANIS. 2000. Trace metal solubility and speciation in a calcareous soil 18 years no-till sludge application. *Soil Science*, 165: 646-656.
- McCONNELL, D; A. SHIRALIPOUR and W. SMITH. 1993. Compost application improves soil properties. *BioCycle*, 34: 61-63.
- McGRATH, S. and J. CEGARRA. 1992. Chemical extractability of heavy metals during and after long-term applications of sewage sludge to soil. *Journal of Soil Science*, 43: 313-321.
- MORERA, M; J. ECHEVERRIA and J. GARRIDO. 2001. Mobility of heavy metals in soil amended with sewage sludge. *Canadian Journal of Soil Science*, 81: 405-414.
- MORERA, M.; J. ECHEVERRIA and J. GARRIDO. 2002. Bioavailability of heavy metals in soils amended with sewage sludge. *Canadian Journal of Soil Science*, 81: 405-414
- OZORES-HAMPTON, M.; B. SCHAFFER; H. BRYAN and E. HANLON. 1994. Nutrient concentrations, growth and yield of tomato and squash in municipal solid waste amended soil. *Horticultural Science*, 29:785-788.
- RADHA, R.; R. TRIPATHI; K. VINOD; A. SATHE; R. KHANDEKAR and K. NAMBI. 1997. Assessment of Pb, Cd, Cu, and Zn exposures of 6- to 10-year-old children in Mumbai. *Environmental Research*, 80: 215-221.
- ROMNEY, E.; A. WALLACE; R. WOOD; A. EL-GAZZER; J. CHILDRESS and G. ALEXANDER. 1977. Role of soil organic matter in a desert soil on plant responses to silver, tungsten, cobalt, and lead. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 8: 719-725.
- SCHUHMACHER, M; M. MENESES; S. GRANERO; J. LLOBET and J. DOMINGO. 1997. Trace Element pollution of soil collected near a municipal solid waste incinerator: human risk. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 59: 861-867.
- SHUMAN, L. 1985. Fractionation method for soil microelements. *Soil Science*, 140: 11-22.
- SHUMAN, L. 1999. Organic waste amendments effect on zinc fractions of two soils. *Journal of Environmental Quality*, 28:1442-1447.
- SIMONSON, R. 1995. Airborne dust and its significance to soils. *Geoderma*, 65: 1-43
- SMITH, S. 1996. Agricultural recycling of sewage sludge and the environment. *Environmental Pollution*, 94: 241-270.
- STOFFELLA, P. 1995. Growth of vegetables. *En: Compost test program for the Palm Beach Solid Waste Authority Project. Final Report.* Editor: W.H. Smith, 2-34.
- SURTHLAND, R.; C. TOLOSA; F. TACK and M. VERLOO. 2000. Characterization of selected element concentrations and enrichment ratios in background and anthropogenically impacted roadside areas. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 38: 428-438.
- THORNTON, I. 1991. Metal contamination of soils in urban areas. *En: Soils in the Urban Environment.* Editores: Bullock P y P.J. Gregory. 184 p.
- TILLER, K.G. 1992. Urban soils contamination in Australia. *Australian Journal of Soil Research* 30: 937-957.
- TORRI, S; R. ÁLVAREZ and R. LAVADO. 2003. Mineralization of Carbon from Sewage sludge in three soils of the Argentine pampas. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 34 (13-14): 2035-2043.
- TORRI, S. and R. LAVADO. 2005. Zn distribution in soils amended with different kind of sewage sludge. *Water, Air and Soil Pollution (en prensa)*.
- USMAN, A.R.; Y. KUZYAKOV and K. STAHR. 2004. Sorption, Desorption, and Immobilization of Heavy Metals by Artificial Soil. Eurosoil 2004. Conference in Freiburg, Germany.
- YASSOGLOU, N.; C. KOSMAS; J. ASIMAKOPOULOS and C. KALLIANOU. 1987. Heavy metal contamination of roadside soils in the greater Athens area. *Environmental Pollution*, 47: 293-304.