

## DISTRIBUCION Y DISPONIBILIDAD DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TOXICOS EN SUELOS REPRESENTATIVOS DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES ENMENDADOS CON BIOSOLIDOS

SI TORRI, RS LAVADO

Cátedra de Fertilidad y Fertilizantes, Facultad de Agronomía, UBA. Av San Martín 4453 - 1417 Buenos Aires. e-mail: torri@agro.uba.ar

Recibido 24 de junio de 2002, aceptado 19 de noviembre de 2002

### DISTRIBUTION AND AVAILABILITY OF POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS IN REPRESENTATIVE SOILS OF BUENOS AIRES PROVINCE AS A RESULT OF BIOSOLID APPLICATION

Sewage sludge can be applied to cropland to supply and recycle nutrients and organic carbon. Potentially toxic elements (EPT) in the sludge, however, are of environmental concern. A pot experiment was performed to study the effects of the application of biosolid (BIO) or biosolid containing 30% (P/P) of its own incineration ash (BCEN) on soil properties and chemical extractability of Cd, Cu, Pb and Zn on three pristine soils (Typic Hapludoll, Typic Natracuoll and Typic Argiudoll). Potentially toxic elements were sequentially fractionated into exchangeable, organically bound, carbonate-associated and remnant fractions. Soil organic matter content, pH, CE and total Cd, Cu, Pb and Zn significantly increased in the three soils as a result of the application of the amendments. At day 1, the elements of the treated soils were mainly found in the remnant fraction. A year after biosolid application, redistribution towards carbonate-associated (62-92% for Pb, 41-76% for Zn) or carbonate-associated and organically bound fraction (25-48 % and 30-46% respectively for Cu) was observed. These results confirm the reports made by other authors in similar studies (Walter, Cuevas 1999). The distribution pattern of the studied elements could not be associated with soil texture or organic matter content. Soil pH (Cu, Zn), organic matter reactivity (Cu) or insoluble components (Pb, Cd) explained the partition of the elements among the different fractions. Zn and Cu were the only elements found in the exchangeable fraction. For each soil, no significant differences were observed between the exchangeable fraction of the BIO or BCEN treatments. The elements were mainly found in the less available forms, indicating a protective effect of the inorganic or organic matrix of the biosolid.

**Key words:** Biosolid, Toxic Elements, Sequential Extraction, Mineralization, Electrical Conductivity, pH.

### INTRODUCCION

Los biosólidos son un producto generado durante el proceso de depuración de aguas cloacales. Debido al elevado nivel poblacional, Buenos Aires y su conurbano constituyen la mayor fuente de producción de biosólidos en el país. La aplicación de biosólidos como abono orgánico en el área agrícola circundante sería una práctica aceptable desde el punto de vista ecológico y económico. Esto se debe a que contienen un elevado porcentaje de materia orgánica, macro y micro nutrientes (Parkpain *et al.* 2000), y ejercen, además, un efecto positivo sobre ciertas propiedades físicas del suelo (Pascual *et al.* 1999). Sin embargo, este material presenta limitantes que restringen su uso, como la presencia de agentes patógenos, sustancias orgánicas tóxicas y una variada con-

centración de elementos potencialmente tóxicos (EPT) (Smith 1996).

Muchos EPT persisten en el suelo debido a su escasa movilidad. Sin embargo, la especiación, movilidad y biodisponibilidad de dichos elementos depende de ciertas propiedades del suelo, como pH, textura, capacidad de intercambio catiónico y competencia entre iones en la solución del suelo (Paré *et al.* 1999). Los biosólidos contienen elevadas proporciones de material fácilmente degradable por los microorganismos edáficos que originan compuestos de carbono soluble capaces de formar complejos estables con los elementos traza (McBride *et al.* 1997). Estos complejos aumentan la concentración de los EPT en la solución del suelo, incrementando su movilidad. Por otro lado, las sustancias húmicas o la materia orgá-

nica que recubre los minerales contribuyen a la retención y, muchas veces, a la inmovilización de los EPT a través de mecanismos de adsorción específica y no específica. En ambos casos, las interacciones se desarrollan a través de los grupos funcionales presentes y el hecho de que la interacción resulte en la movilización o inmovilización de los elementos está relacionado con el tamaño de la fase orgánica y su solubilidad más que con los grupos funcionales involucrados (Madrid 1999). Una alternativa a la aplicación de biosólidos a campo es la incineración. Este método se utiliza para reducir el volumen de biosólidos y obtener energía, aunque pueden generarse dioxinas, compuestos organoclorados tóxicos (WHO 1998). Estas cenizas no son apropiadas para ser aplicadas directamente a los suelos, por generar toxicidad salina o incremento en la disponibilidad de los EPT (Jackson *et al.* 1999). Una posibilidad de uso de estas cenizas es su mezcla con biosólidos, ya que la matriz del biosólido actúa como una superficie adsorbente de elementos traza (Hooda, Alloway 1993). Esta mezcla presenta, además, ciertas ventajas tecnológicas, como desecado del biosólido, reducción de agentes patógenos y disminución de olor, además de mejorar las propiedades para el manipuleo (Rosenfield, Henry 2000).

Cuando los EPT ingresan al suelo sufren varias reacciones, básicamente disolución/precipitación, adsorción/desorción, complejación e inclusión en minerales a través de la formación de soluciones sólidas, que determinan su distribución entre los diversos componentes edáficos (Parkain *et al.* 2000). Por lo tanto, la disponibilidad de EPT en este tipo de enmienda (biosólido o biosólido adicionado con sus propias cenizas) debe ser estudiada, ya que su incremento podría ocasionar niveles fitotóxicos en los suelos (Berti, Jacobs 1996). El recurso analítico utilizado para determinar las formas químicas de los EPT en el suelo es la extracción secuencial. Este método ha sido ampliamente utilizado para su extracción en biosólidos (Stover *et al.* 1976), investigar su distribución entre diversas fracciones en suelos enmendados con biosólidos (McGrath, Cegarra 1992) y analizar su movilidad y disponibilidad vegetal (Canet *et al.* 1998).

Los estudios sobre los cambios de dis-

ponibilidad de EPT en el tiempo, en suelos enmendados con biosólidos, han dado resultados contradictorios: la disponibilidad puede permanecer elevada 15 años luego de su aplicación (240 t ha<sup>-1</sup>; McBride *et al.* 1997), no sufrir modificaciones durante los 20 años posteriores (766 t ha<sup>-1</sup> en total, durante 20 años; McGrath, Cegarra 1992), o disminuir al cabo de 5 años de su aplicación (50 y 100 t ha<sup>-1</sup> año<sup>-1</sup> durante 7 años; Walter, Cuevas 1999). Por otro lado, no existe información sobre la disponibilidad de EPT en suelos enmendados con biosólidos adicionados con sus propias cenizas.

Se hipotetiza que la biodisponibilidad de Cd, Cu, Pb y Zn será mayor en los suelos enmendados con la mezcla de biosólido con cenizas comparado con suelos enmendados con biosólido puro, y que la mineralización de la materia orgánica proveniente del biosólido provocará un incremento en la fracción intercambiable a lo largo del período estudiado. Por lo tanto, los objetivos de este trabajo fueron estudiar los efectos de una dosis elevada de biosólidos o biosólidos adicionados con sus propias cenizas sobre la distribución inicial de Cd, Cu, Pb y Zn entre fracciones de distinta disponibilidad y sus eventuales cambios al cabo de un año en tres suelos representativos de la región pampeana. Adicionalmente se consideró la influencia de distintas propiedades de los suelos (pH, materia orgánica y conductividad eléctrica) sobre la disponibilidad de estos elementos traza.

## MATERIALES Y METODOS

El trabajo experimental se llevó a cabo con muestras del horizonte superficial (0-15 cm) de tres suelos representativos de la Pcia. de Buenos Aires (U.S. Soil Taxonomy): Hapludol Típico (Carlos Casares), Argiudol Típico (San Antonio de Areco) y Natracuol Típico (Pila). Se tomaron muestras compuestas de suelos no cultivados (n=10) utilizando implementos adecuados para evitar contaminación. Las muestras se secaron al aire, tamizaron (<2mm) y homogeneizaron. La caracterización de los suelos se indica en la Tabla 1.

El biosólido aplicado provino de la planta depuradora de Aguas Argentinas S.A. situada en la localidad de Aldo Bonzi. Se dividió en dos submuestras: la primera se secó a 60° C hasta constancia de peso, se molió y tamizó (<2 mm, biosólido puro); la segunda submuestra se incineró en mufla a 500° C y se homogeneizó cuidadosamente con parte

Tabla 1. Propiedades de los suelos estudiados

Table 1. Soil properties of studied soils.

Parámetros del suelo	Hapludol Típico	Natracuol Típico	Argiudol Típico
Textura	Franco arenoso	Franco	Franco arcillo limoso
% arcilla	19.2	27.6	32.7
% limo	23.2	43.0	57.5
% arena	57.6	29.4	9.8
pH	5.12	6.21	5.44
Carbono total (mg g suelo <sup>-1</sup> )	28.6	35.31	23.9
Nitrógeno total (mg g suelo <sup>-1</sup> )	2.62	3.81	2.85
Conductividad eléctrica (dS m <sup>-1</sup> )	0.61	1.18	0.90
Cd total (mg kg <sup>-1</sup> )	nd	nd	nd
Cu total (mg kg <sup>-1</sup> )	22	11	16
Pb total (mg kg <sup>-1</sup> )	18	9	13
Zn total (mg kg <sup>-1</sup> )	55	47	59
CIC (cmol <sup>(c)</sup> kg <sup>-1</sup> )	22.3	22.3	15.3
Cationes de cambio			
Ca <sup>2+</sup> (cmol <sup>(c)</sup> kg <sup>-1</sup> )	5.2	9.1	11.0
Mg <sup>+</sup> (cmol <sup>(c)</sup> kg <sup>-1</sup> )	2.0	5.4	1.8
Na <sup>+</sup> (cmol <sup>(c)</sup> kg <sup>-1</sup> )	0.3	3.1	0.1
K (cmol <sup>(c)</sup> kg <sup>-1</sup> )	2.8	1.6	2.2

nd = no detectable por ICP

del biosólido seco molido, obteniendo una mezcla constituida por biosólido adicionado con 30% (P/P) de sus propias cenizas. Las propiedades de ambas enmiendas se presentan en la Tabla 2.

El ensayo se realizó en macetas de PVC de 200 cm<sup>3</sup>, con 100 g de suelo, perforadas en su base para asegurar las condiciones de aireación. Los tratamientos fueron: control (suelo sin aplicación de enmienda), BIO (6.25 g de biosólido puro se homogeneizó con 100 g de suelo, equivalente a 150 t MS ha<sup>-1</sup>) y BCEN (6.25 g de biosólido adicionado

con cenizas se homogeneizó con 100 g de suelo, equivalente a 150 t MS ha<sup>-1</sup>). Estos tratamientos constituyeron un factorial de 3 x 3. Las macetas se ubicaron en invernáculo, a temperatura ambiente, en forma aleatorizada. Durante el ensayo, cada maceta se mantuvo a 80% de capacidad de campo mediante riego periódico con agua destilada. Cada maceta constituyó una unidad experimental. Los muestreos se efectuaron los días 1, 30, 60, 150, 270 y 360 a partir del primer día de riego, retirando en cada fecha tres macetas completas por tratamiento

Tabla 2. Características analíticas y contenido total de elementos traza en las enmiendas utilizadas (biosólido puro o adicionado con 30% de cenizas).

Table 2. Analytical characteristics and trace metal contents of the amendments (pure biosolid or biosolid containing 30% of its own incinerator ash).

	BIO	BCEN
Carbono total (mg g <sup>-1</sup> )	251	176
Nitrógeno total (mg g <sup>-1</sup> )	19.3	22.5
Fósforo total (mg g <sup>-1</sup> )	7.2	8.6
Ph	5.82	6.17
Conductividad eléctrica (dS m <sup>-1</sup> )	0.90	0.89
Cd total (mg kg <sup>-1</sup> ) *	10.08	13.08
Cu total (mg kg <sup>-1</sup> ) *	490.6	662.8
Pb total (mg kg <sup>-1</sup> ) *	407.6	554.4
Zn total (mg kg <sup>-1</sup> ) *	2500	3150

\* dentro de los valores máximos permisibles según las normas de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA, 1993 Part 503)

BIO = biosólido puro

BCEN= biosólido adicionado con 30% de sus propias cenizas

y por suelo. El contenido de cada maceta se secó al aire y se molió cuidadosamente utilizando un mortero de porcelana. En las fechas indicadas se determinó carbono total y luego de un período de 30 días de equilibrio se determinó pH y conductividad eléctrica (CE), relación suelo: agua 1:2,5. Al inicio y al final del ensayo se realizó, además, la extracción secuencial de Cd, Cu, Pb y Zn. Se trabajó con 3 g de muestra seca, utilizando la técnica extractiva de Stover *et al.* (1976) modificada por McGrath y Cegarra (1992). Las fracciones obtenidas fueron:

i. *fracción soluble e intercambiable (INT)*: las muestras se agitaron con 30 ml de 0.1 M  $\text{CaCl}_2$  ( $v_1$ ) por 16 h en agitador de vaivén a temperatura ambiente. El tubo junto con su contenido se pesó, se centrifugó a 4600g por 30 min y se filtró el sobrenadante utilizando papel de filtro Whatman N° 42. Se pesó el residuo húmedo remanente en el tubo.

ii. *fracción unida a materia orgánica (MO)*: el residuo del paso anterior se extrajo con 30 ml de 0.5 M NaOH ( $v_2$ ) por 16 h, se centrifugó, filtró y pesó como se describió en (i). Debido a la elevada proporción de materia orgánica extraída en este paso, el sobrenadante se digirió con 20 ml de agua regia (3:1 V/V HCl:HNO<sub>3</sub> concentrado).

iii. *fracción asociada a carbonatos (INOR)*: el residuo remanente de la fracción anterior se extrajo con 30 ml de 0.05 M Na<sub>2</sub>EDTA ( $v_3$ ) por 1 h, se centrifugó, filtró y pesó como se describió en (i).

iv. *fracción remanente (REM)*: Los elementos de esta fracción se calcularon como la diferencia entre el contenido total en el suelo (digestión de 3 g de muestra seca, utilizando HNO<sub>3</sub>, HCl, HF, de acuerdo a la metodología de Shuman, 1979) y la suma de las fracciones extraídas (INT + MO + INOR). Esta forma de cálculo ha sido utilizado con anterioridad por otros autores (por ejemplo, Luo, Christie 1998).

En los pasos (i), (ii) y (iii) se asumió que el volumen de solución extractante remanente ( $r$ ) en el residuo húmedo correspondió a la diferencia entre el peso del residuo húmedo y la masa de suelo utilizada, dividido la densidad del extractante. Este volumen se utilizó para corregir la concentración del elemento traza en la fracción siguiente. La concentración de elementos traza ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) de cada extracto se calculó de la siguiente manera:

(i)  $c_1 v_1$ ; (ii)  $c_2 (v_2 + r_1) - c_1 r_1$ ; (iii)  $c_3 (v_3 + r_2) - c_2 r_2$

La concentración de Cd, Cu, Pb y Zn ( $c_i$ ) se determinó mediante Espectroscopía de Emisión de Plasma (ICP). El límite de detección ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) fue Cd, 0.05; Cu, 0.1; Pb, 0.5; Zn, 0.1.

Los resultados obtenidos fueron analizados mediante análisis de varianza (ANOVA) de dos vías, considerando como factores los suelos y los tratamientos, 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 (ver-

sión 1.0, 1996).

La asociación entre propiedades edáficas se evaluó mediante regresión lineal. Se utilizó el método de Stepwise para la selección de las variables de optimización del modelo (Statgraphic, 6.0 1992)

## RESULTADOS

### Propiedades de los suelos

La aplicación de dosis equivalentes a 150 t ha<sup>-1</sup> MS de biosólido y de biosólido más cenizas incrementó significativamente los niveles de carbono inicial en los tres suelos (Figura 1). Dicho incremento fue significativa-

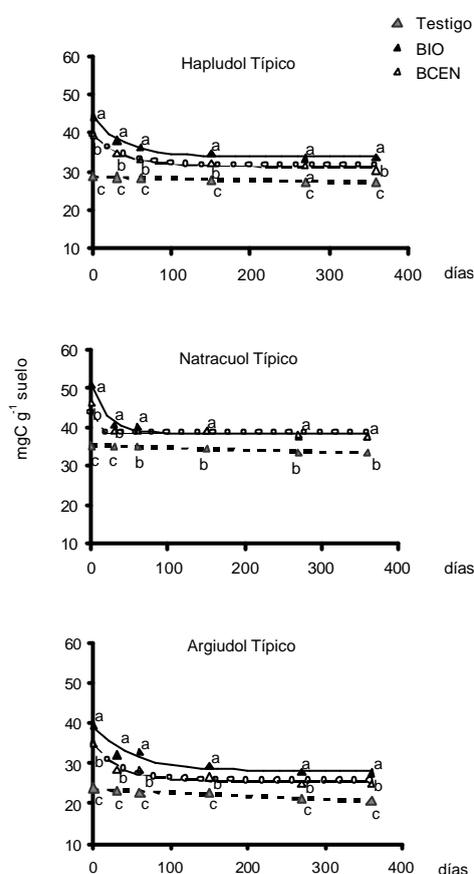


Figura 1. Contenido de carbono en los tres suelos estudiados con 0 y 150 t MS ha<sup>-1</sup> de biosólido (BIO) o biosólido adicionado con cenizas (BCEN) en función del tiempo. Para cada suelo, letras diferentes para la misma fecha indican diferencias significativas (Tuckey,  $p < 0,05$ ).

Figure 1. Soil carbon content in the three soils studied amended with incinsolid (BIO) or biosolid containing its own incineration ash as a function of time. Different letters for each date of measurement show significant differences between treatments (Tuckey,  $p < 0,05$ ).

mente superior en el tratamiento BIO comparado con el tratamiento BCEN, debido a que este último poseía un 30% más de componentes inorgánicos (Tabla 2). Durante los 60 días posteriores a la incorporación, el contenido de carbono disminuyó rápidamente, indicando la existencia de una elevada proporción de compuestos orgánicos fácilmente degradables. Al cabo de 150 días, los tres suelos enmendados parecieron llegar a un nuevo equilibrio, con contenidos de carbono significativamente más ele-

vados que los correspondientes testigos. Dichas diferencias se mantuvieron hasta los 360 días.

La incorporación de ambas enmiendas originó un marcado incremento inicial en el pH de los suelos (Figura 2), debido posiblemente a la elevada concentración de Ca en el biosólido puro (2.25%). A partir de los 30 días, el pH descendió gradualmente en los tres suelos, aunque en forma menos pronunciada para el tratamiento BCEN. A partir de los 60 días, los tratamientos se diferenciaron significativamente, siendo el pH superior en el tratamiento BCEN. La conductividad eléctrica de los tres suelos enmendados se incrementó linealmente y fue significativamente mayor a los testigos (Figura 3).

### Elementos traza

Los tres suelos prístinos utilizados contenían niveles de Cd, Cu, Pb y Zn correspondientes a suelos no contaminados (Lavado *et al.* 1998). La distribución de los elementos entre las distintas fracciones estudiadas no se modificó en el período de estudio.

La concentración de Cd en los suelos prístinos se encontró por debajo del límite de detección en todas las fracciones estudiadas. En los suelos enmendados, solamente se detectó Cd en la fracción remanente.

En los suelos prístinos, la fracción remanente de Zn constituyó la fracción más importante (Figura 4). En los suelos enmendados, la concentración de Zn en todas las fracciones estudiadas fue significativamente más elevada que la correspondiente a los suelos testigo. Se advirtió una variación en el patrón de distribución del elemento al cabo de un año. A los 360 días, se observaron incrementos significativos en la concentración de Zn-INT con respecto a la fecha inicial, asociado con una disminución en la concentración de Zn-MO. Si bien en los tres suelos enmendados, la fracción remanente constituyó inicialmente la fracción más abundante, al cabo de un año, la mayor proporción de Zn se encontró en la fracción asociada a carbonatos.

En los suelos prístinos, la distribución de Cu entre las distintas fracciones dependió del suelo considerado (Figura 5). En el Hapludol, la mayor proporción se encontró en la fracción remanente (70%), en el Natracuol,

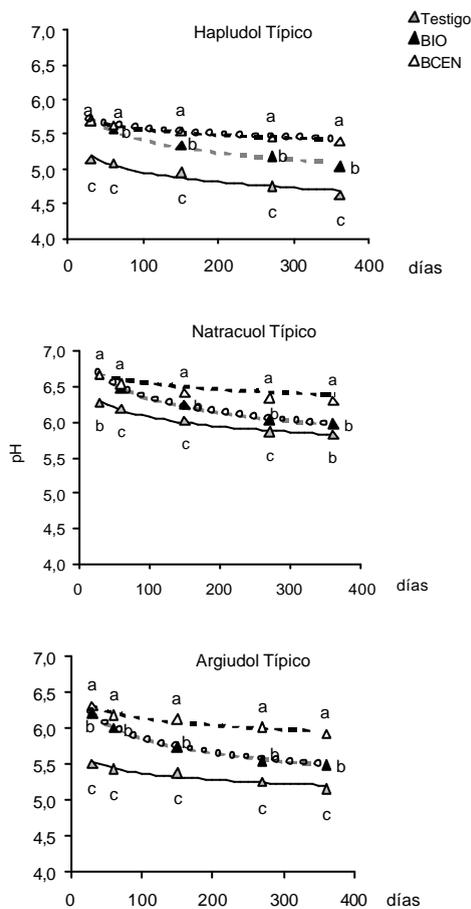


Figura 2. Variación del pH en función del tiempo en los tres suelos estudiados con 0 y 150 t MS ha<sup>-1</sup> de biosólido (BIO) o biosólido adicionado con cenizas (BCEN). Para cada suelo, letras diferentes para la misma fecha indican diferencias significativas (Tuckey,  $p < 0,05$ ).

Figure 2. Soil pH as a function of time for the three soils studied amended with biosolid (BIO) or biosolid containing its own incineration ash (BCEN). Different letters for each date of measurement show significant differences between treatments (Tuckey,  $p < 0,05$ ).

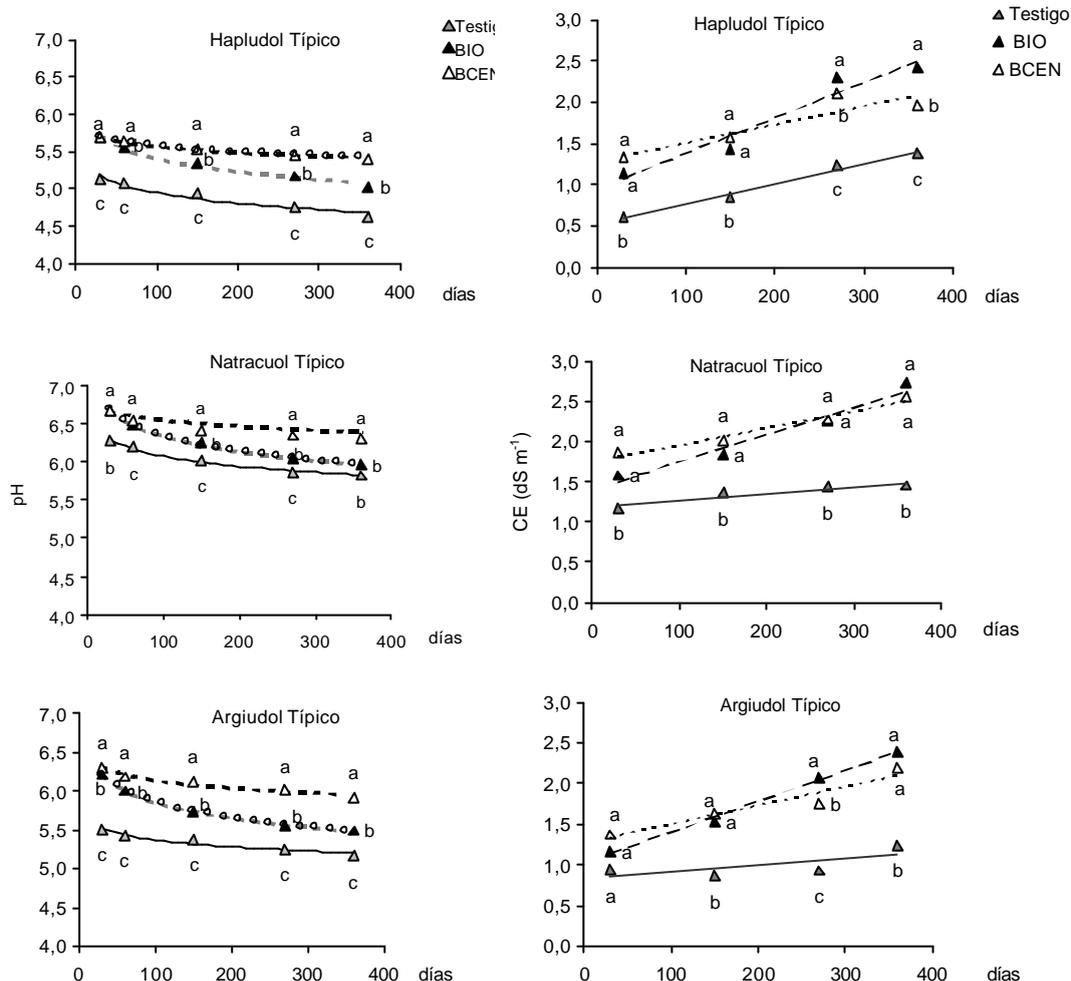


Figura 3. Variación de la conductividad eléctrica en función del tiempo en los tres suelos estudiados con 0 y 150 t MS ha<sup>-1</sup> de biosólido (BIO) o biosólido adicionado con cenizas (BCEN). Para cada suelo, letras diferentes para la misma fecha indican diferencias significativas (Tuckey, p < 0,05).

Figure 3. Electrical conductivity as a function of time for the three soils studied amended with biosolid (BIO) or biosolid containing its own incineration ash (BCEN). Different letters for each date of measurement show significant differences between treatments (Tuckey, p < 0,05).

se distribuyó en forma uniforme entre las fracciones orgánicas, asociada a carbonatos y remanente (31,5%, 35% y 33% respectivamente); mientras que en el Argiudol, las fracciones orgánica y asociada a carbonatos (43,8% y 41%) constituyeron las fracciones más abundantes. La concentración de Cu en la fracción intercambiable se encontró por debajo del límite de detección en los tres suelos prístinos. En el día 1, los tres suelos enmendados presentaron incrementos significativos en cada una de las fracciones estudiadas con respecto a los testigos. Sin embargo, no presentaron diferencias

significativas entre ellos. A los 360 días, se observó que el Cu incorporado inicialmente en la fracción remanente se redistribuyó hacia las fracciones orgánica y asociada a carbonatos.

En los tres suelos testigo, la distribución del Pb nativo dependió del suelo considerado (Figura 6). En el Hapludol, la mayor proporción se encontró en la fracción remanente (67%) mientras que en el Natracuol y Argiudol en la fracción asociada a carbonatos (88% y 63%). En los tres suelos estudiados, los niveles de Pb-INT y Pb-MO se encontraron por debajo del límite de detección. La incorpora-

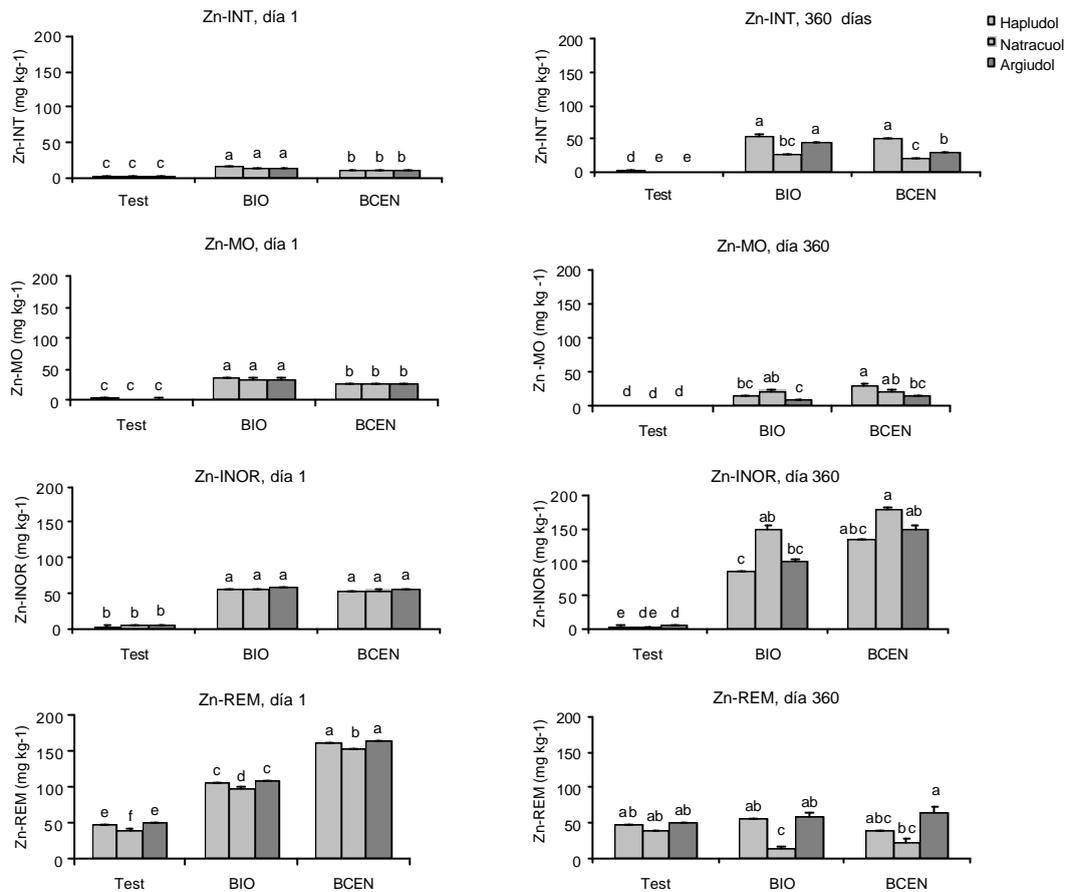


Figura 4. Distribución de Zn entre distintas fracciones edáficas. Fracciones: INT= intercambiable, MO= unida a materia orgánica, INOR= asociada a carbonatos, REM= remanente. Para cada fecha y fracción, letras diferentes indican diferencias significativas (Tuckey,  $p < 0.05$ ).

Figure 4. Zn distribution among soil fractions. Fractions: INT= exchangeable, MO= organically bound, INOR= carbonate-associated and REM= remnant fraction. For each date and fraction, different letters indicate significant differences (Tuckey,  $p < 0.05$ ).

ción de las enmiendas produjo incrementos significativos en la concentración de Pb total con respecto a los testigos. En día 1, la mayor proporción se encontró en la fracción remanente (49-75%) y asociada a carbonatos (24-46%), con menor proporción en la fracción orgánica. A los 360 días, se observó un incremento en la fracción asociada a carbonatos, asociado a la disminución de las formas remanentes.

## DISCUSION

### Propiedades de los suelos

El porcentaje de carbono mineralizado proveniente de ambas enmiendas se encontró en el rango 40-60%. Una importante propor-

ción de carbono permaneció en formas aparentemente no disponibles para los microorganismos edáficos, en concordancia con lo observado en otros trabajos (Alvarez *et al.* 1999). En el Hapludol y el Argiudol, los niveles de carbono en todas las fechas muestreadas siguieron el orden: BIO > BCEN > Test. En el Natracuol, en cambio, no se observaron diferencias significativas entre los tratamientos BIO y BCEN a partir de los 60 días, posiblemente debido a que el pH más elevado de este suelo favoreció una intensa actividad microbiana, de acuerdo a lo observado por Motavalli *et al.* (1995).

La mineralización del carbono proveniente de los biosólidos resultó ser indepen-

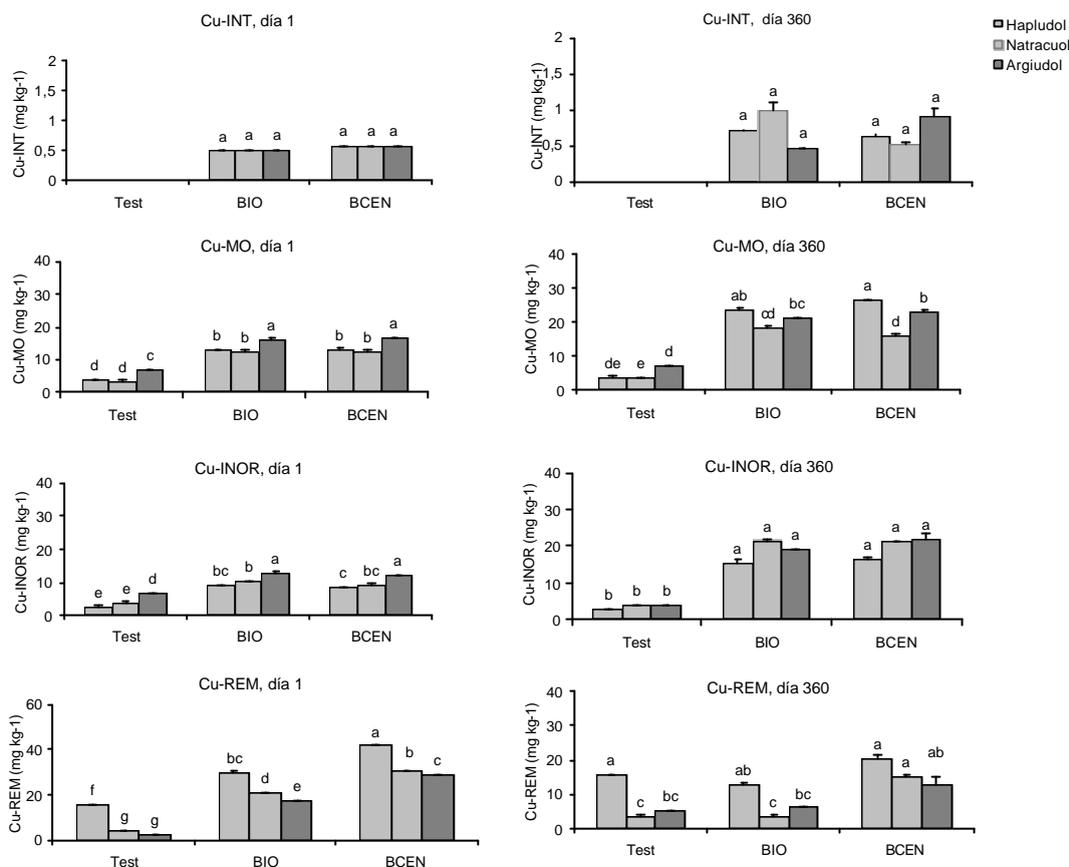


Figura 5. Distribución de Cu entre las distintas fracciones edáficas. Para cada fecha y fracción, letras diferentes indican diferencias significativas (Tuckey,  $p < 0.05$ ).  
 Figure 5. Cu distribution among different soil fractions. For each date and fraction, different letters indicate significant differences (Tuckey,  $p < 0.05$ ).

diente de la textura de los suelos. Posiblemente el carbono incorporado se distribuyó en los tres suelos entre los poros de mayor tamaño (Thomsen *et al.* 1999), sujeto a posteriores ataques microbianos.

El pH de los suelos tratados se elevó significativamente. Otros autores observaron, además, una disminución de Al en la solución del suelo y en la fracción intercambiable (Jackson, Miller 2000). A partir de los 30 días se observó un gradual descenso en los valores de pH. Sin embargo, el pH de los suelos tratados con BCEN disminuyó en menor proporción que los tratados con BIO, posiblemente debido a la lenta solubilización de los compuestos alcalinos originados durante la incineración del biosólido. Uno de los potenciales beneficios de mezclar cenizas alcalinas con biosólido es que el efecto encalante de la mez-

cla puede contrarrestar la disminución de pH como resultado de la descomposición de residuos orgánicos ( Jackson, Miller 2000).

En los tres suelos estudiados, la disminución de pH en función del tiempo transcurrido  $t$  pudo ser descripta mediante la Ec. 1, con  $R^2 > 0.90$ .

$$pH(t) = -a \cdot \ln(t) + b \quad [\text{Ec. 1}]$$

La disminución de pH pudo además correlacionarse con la cantidad de C mineralizado, de acuerdo a la Ec 2, con  $R^2 = 0.6161$

$$\Delta pH(C_{\min-30}, t) = -0.03869 - 0.417 \cdot C_{\min-30}(t) - 9.55 \cdot 10^{-4} \cdot t \quad [\text{Ec 2}]$$

donde  $\Delta pH(t)$  = diferencia entre el pH en el día 30 y en la fecha  $t$ ,  $C_{\min-30}(t)$  = C mineralizado en el día  $t$  con respecto a día 30 y  $t$  = tiempo (días)

La incorporación de biosólidos o de biosólidos adicionados con cenizas originó un

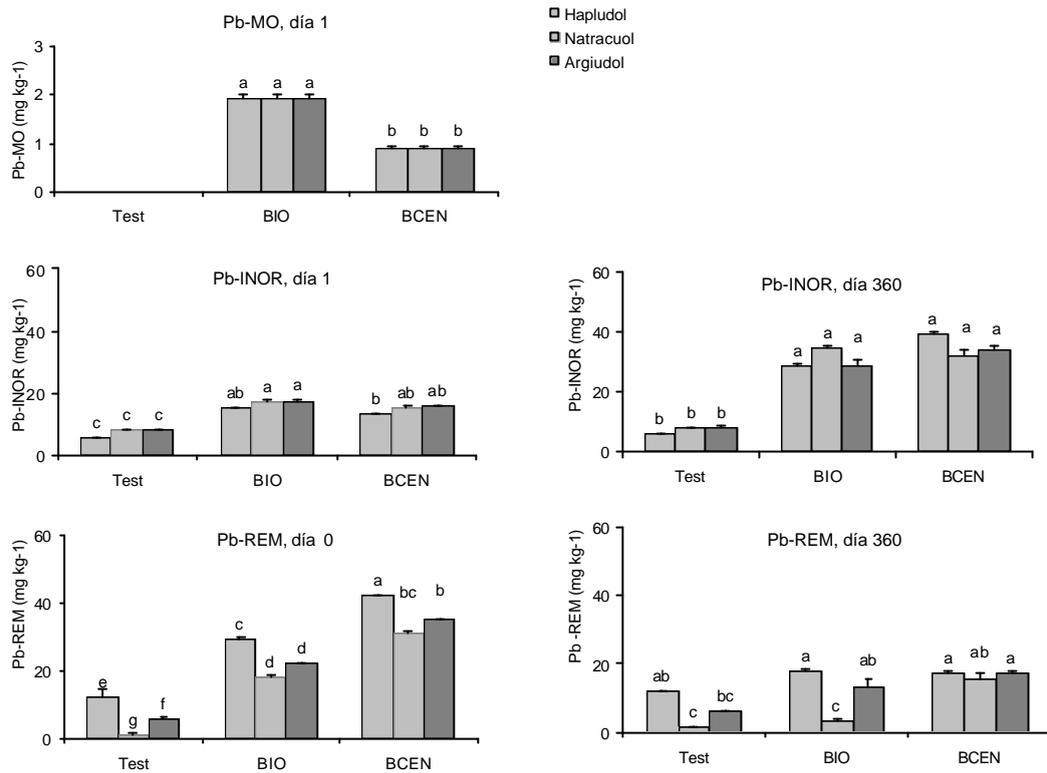


Figura 6. Distribución de Pb entre las distintas fracciones edáficas. Para cada fecha y fracción, letras diferentes indican diferencias significativas (Tuckey,  $p < 0.05$ ).  
 Figure 6. Pb distribution among different soil fractions. For each date and fraction, different letters indicate significant differences (Tuckey,  $p < 0.05$ ).

incremento inicial similar en el pH de los suelos al producirse la liberación de sustancias alcalinas. Posteriormente, se observó un gradual descenso en los valores de pH posiblemente debido a la mineralización de la materia orgánica proveniente del biosólido. Sin embargo, debido a las altas dosis de biosólido utilizadas en este ensayo, la concentración de Ca incorporada con las enmiendas fue elevada y el resultado neto fue un incremento significativo en el pH de los suelos tratados al cabo de un año.

La liberación de cationes a la solución del suelo consistente con la mineralización de la materia orgánica incrementó la CE de los tres suelos, de acuerdo a lo observado también por Logan *et al.* (1997). Los valores de CE pudieron ajustarse con ecuaciones lineales (Ec 3), con  $R^2 > 0.85$

$$CE(t) = m \cdot t + b \quad [Ec\ 3]$$

donde CE ( $t$ ) = conductividad eléctrica en el tiempo  $t$  ( $dS\ m^{-1}$ ) y  $t$  = tiempo transcurrido

(días)

El tratamiento BIO no presentó valores de CE significativamente diferentes al tratamiento BCEN, indicando que los compuestos incorporados como cenizas no contribuyeron a incrementar la CE. Estos resultados pueden atribuirse a la baja solubilidad de los compuestos generados durante la incineración o debido a que la matriz del biosólido los retuvo como formas no disponibles.

#### Elementos traza

El Cd se encontró en los suelos enmendados en formas remanentes, en concordancia con los resultados obtenidos por Walter, Cuevas (1999) en suelos calcáreos. Otros autores, en cambio, observaron una elevada disponibilidad de este elemento en suelos enmendados con diferentes dosis de biosólidos (Berti, Jacobs 1996; Canet *et al.* 1998). Esta diferencia de resultados puede ser atribuida a las diferentes propiedades físicas o composición química

Tabla 3. Correlaciones significativas entre las fracciones de Cu, Zn<sup>a</sup> y el pH en los suelos enmendados (360 días).  
Table 3. Significant correlations between Cu, Zn fractions<sup>a</sup> and soil pH in the amended soils (day 360).

	R <sup>2</sup>
Zn-INT = -30.43 pH +209.72	0.98
Cu-MO = - 6.43 pH + 57.95	0.63
Cu-INOR = 4.67 pH - 6.64	0.80

<sup>a</sup> Concentración de Cu, Zn en mg kg<sup>-1</sup>.

ca de los biosólidos empleados, las cuales dependen de las características del efluente que llega a la planta depuradora (Bernal *et al.* 1998).

En los suelos prístinos, sólo una pequeña proporción de Zn se encontró en forma intercambiable, en concordancia con lo observado por otros autores (Walter, Cuevas 1999). En cambio, en los suelos tratados, se observó a los 360 días una redistribución de Zn hacia la fracción intercambiable (Hapludol, Argiudol) o hacia la fracción asociada a carbonatos (Natracuol), consistente con la mineralización de la materia orgánica. El incremento de la fracción intercambiable se encontró estrechamente relacionado con el pH de los suelos enmendados (Tabla 3), siendo los contenidos de materia orgánica y arcilla factores menos importantes. Otros autores llegaron a una conclusión semejante (Basta, Sloan 1999). Por otro lado, no se observaron diferencias significativas en Zn-REM entre suelos tratados y testigos, indicando que el Zn incorporado inicialmente en dicha fracción se redistribuyó completamente, principalmente hacia la fracción asociada a carbonatos. Otros autores también observaron estos resultados (Canet *et al.* 1998; Walter, Cuevas 1999).

La fracción orgánica de Cu en los suelos enmendados se incrementó a los 360 días, a pesar de la mineralización de la materia orgánica proveniente del biosólido. Este incremento puede atribuirse a la elevada afinidad del Cu por la materia orgánica. De los tres suelos, el Hapludol presentó el mayor incremento. Ciertos autores observaron una relación inversa entre el pH y el contenido de Cu-MO en suelos adicionados con Cu a través de la incorporación de biosólidos (Hsiau, Lo 1998) o de fertilizantes cúpricos y pesticidas (Alva *et al.* 2000). Wu *et al.* (1999) estudiaron los mecanismos de sorción y desorción de Cu sobre arcillas silicatadas. Observaron que el Cu se asoció en mayor proporción a la fase orgánica de suelos

de textura gruesa, debido a las características de la materia orgánica asociada a las arcillas de mayor granulometría, que posee una mayor proporción de grupos funcionales capaces de complejar el Cu. En la Tabla 3 se observa la relación entre Cu-MO en los suelos enmendados y pH de los suelos. La correlación observada en los suelos enmendados puede atribuirse a la acción simultánea de dos factores (pH y proporción de grupos funcionales en la materia orgánica) que determinan qué proporción de Cu se asocia a esta fracción. En la Tabla 3 se observa la alta correlación entre la fracción asociada a carbonatos de los tres suelos enmendados y el pH, en concordancia con los resultados presentados por Walter, Cuevas (1999). Por el contrario, en los suelos sin enmendar no se observa la misma relación. Hogg *et al.* (1993) observaron que a largo plazo, son los lentos equilibrios de desorción de este elemento los que determinan su partición entre las distintas fracciones edáficas. Dicha partición se encuentra regulada no solo por el pH edáfico, sino además, por el potencial de óxido reducción, la textura, la CIC, el contenido y composición de óxidos, arcillas y materia orgánica. Estos factores podrían determinar una diferente partición del Cu nativo con respecto a suelos recientemente enmendados.

La redistribución del Pb desde formas remanentes hacia la fracción asociada a carbonatos coincide con lo reportado por otros autores en suelos enmendados con biosólidos (Walter, Cuevas 1999). Sin embargo, esto no pudo ser asociado con ninguna propiedad de los suelos; sino que con el tiempo se formaron compuestos termodinámicamente más estables e insolubles. Precisamente, debido a que la mayor proporción de Pb se encuentra en formas poco disponibles, ciertos investigadores argumentaron que elevadas concentraciones del elemento en el suelo no ocasiona peligro para el medio ambiente (Cook, Hendershot 1996).

**CONCLUSIONES**

La incorporación de las enmiendas incrementó la concentración total de Cd, Cu, Pb y Zn en los tres suelos bajo estudio, así como su contenido de materia orgánica y los valores de pH y CE.

En los suelos enmendados, la mayor proporción de estos elementos se encontró inicialmente en la fracción remanente. Al cabo de un año, se observó una redistribución de Cu, Pb y Zn entre las fracciones estudiadas, la cual no se encontró relacionada con la textura de los suelos, ni con el contenido de materia orgánica. En cambio, dicha partición puede atribuirse a mecanismos relacionados con el pH (Cu, Zn), la formación de complejos con la materia orgánica (Cu) o la insolubilidad del elemento (Cd, Pb).

Al año, no se observaron diferencias significativas entre las fracciones de mayor disponibilidad entre los suelos enmendados con biosólido y la mezcla de biosólidos con cenizas, debido a la baja solubilidad de los compuestos generados durante la incineración o a la capacidad de retención de la matriz del biosólido. Si bien la disponibilidad de Cu y Zn se incrementó con el transcurso del tiempo, los resultados obtenidos indican que la mayor proporción de los elementos estudiados se encontró en las fracciones de menor disponibilidad. Estos resultados avalarían la hipótesis planteada por otros autores que los suelos enmendados con biosólidos inmovilizan elementos potencialmente tóxicos en formas no disponibles (*efecto protector*), a través de la matriz inorgánica u orgánica del biosólido.

**REFERENCIAS**

- Alva AK, Huang B, Paramasivam S. 2000. Soil pH affects copper fractionation and phytotoxicity. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64: 955-962.
- Alvarez R, Alconada M, Lavado R. 1999. Sewage sludge effects on carbon dioxide-carbon production from a desurfaced soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 30: 1861-1866.
- Basta N, Sloan J. 1999. Bioavailability of heavy metals in strongly acidic soils treated with exceptional quality biosolids. *J. Environ. Qual.* 28: 633-638.
- Bernal M, Navarro A, Sanchez-Monedero M, Roig A, Cegarra J. 1998. Influence of sewage sludge compost stability and maturity on carbon and nitrogen mineralization in soil. *Soil Biol. Biochem.* 30: 305-313.
- Berti W, Jacobs L. 1996. Chemistry and phytotoxicity of soil trace elements from repeated sewage sludge applications. *J. Environ. Qual.* 25: 1025-1032.
- Canet R, Pomares F, Tarazona F, Estela M. 1998. Sequential fractionation and plant availability of heavy metals as affected by sewage sludge applications to soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 29:697-716.
- Cook N, Hendershot W. 1996. The problem of establishing ecologically based soil quality criteria: The case of lead. *Can. J. Soil Sci.* 76: 335-342
- Hogg D, McLaren R, Swift R. 1993. Desorption of copper from some New Zealand soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57: 361-366.
- Hooda P, Alloway B. 1993. Effects of time and temperature on the bioavailability of Cd and Pb from sludge-amended soils. *Journal Soil Sci.* 44: 97-110.
- Hsiau P, Lo S. 1998. Fractionation and leachability of Cu in lime-treated sewage sludge. *Wat. Res.* 32: 1103-1108.
- Jackson B, Miller W, Schumann A, Sumner M. 1999. Trace element solubility from land application of fly ash/organic waste mixtures. *J. Environ. Qual.* 28:639-647.
- Jackson B, Miller W. 2000. Soil solution chemistry of a fly ash-, poultry litter-, and sewage sludge-amended soil. *J. Environ. Qual.* 29: 430-436.
- Lavado R, Rodríguez M, Scheiner J, Taboada M, Rubio G, Alvarez R, Alconada M, Zubillaga M. 1998. Heavy metals in soils of Argentina: Comparison between urban and agricultural soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 29: 1913-1917.
- Logan T, Lindsay B, Goina L, Ryan J. 1997. Field assessment of sludge metal bioavailability to crops : sludge rate response. *J. Environ. Qual.* 26: 534-550.
- Madrid L. 1999. Metal retention and mobility as influenced by some organic residues added to soils: A case study. En: *Fate and transport of heavy metals in the vadose zone.* Lewis Publishers, Boca Ratón, FL. 201-223.
- McBride M, Richards B, Steenhuis T, Russo J, Sauvé S. 1997. Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in soil fifteen years after sludge application. *Soil Sci.* 162: 487-500.
- McGrath S, Cegarra J. 1992. Chemical extractability of heavy metals during and after long-term applications of sewage sludge to soil. *Journal Soil Sci.* 43: 313-321.
- Motavalli P, Palm C, Parton W, Elliott E, Frey S. 1995. Soil pH and organic C dynamics in tropical forest soils: evidence from laboratory and simulation studies. *Soil Biol. Biochem.* 27: 1589-1599.
- Paré T, Dinel H, Schnitzer M. 1999. Extractability

- of trace metals during co-composting of biosolids and municipal solid wastes. *Biol. Fertil. Soils*. 29: 31-37
- Parkpain P, Sreesai S, Delaune R. 2000. Bioavailability of Heavy Metals in Sewage Sludge-Amended Thai Soils. *Water, Air and Soil Pollution*. 122: 163-182.
- Pascual J, García C, Hernández T. 1999. Lasting microbiological and biochemical effects of the addition of municipal solid waste to an arid soil. *Biol. Fert. Soils*. 30: 1-6
- Rosenfeld P, Henry C. 2000. Wood ash control from biosolids application. *J. Environ. Qual.* 29: 1662-1668.
- Smith S. 1996. Agricultural recycling of sewage sludge and the environment. CAB International, Wallingford, UK. p 382.
- Statgraphic.1992. Statistical Graphics System. Educational Institution Edition, versión 6.0. Manugistics Inc. and Statistical Graphics Corporation.
- Stover R, Sommers L, Silveira D. 1976. Evaluation of metals in wastewater sludge. *Water Pollution Control Federation* 48: 2165-2175.
- Thomsen I, Schjonning P, Jensen B, Kristensen K, Christensen B. 1999. Turnover of organic matter in differently textured soils II Microbial activity as influenced by soil water regimes. *Geoderma*, 89: 199-218.
- USEPA 1993 Standards for the use or disposal of sewage sludge. 40 CFR Part 503. Federal Register U.S.Gov.Office. Washington 58:9248-9415.
- Walter I, Cuevas G. 1999. Chemical fractionation of heavy metals in a soil amended with repeated sewage sludge application. *Sci. Total Environ.* 113-119.
- WHO. 1998. Assessment of the health risk of dioxins: re-evaluation of the Tolerable Daily Intake (TDI). WHO Consultation, 25-29 de mayo de 1998, Ginebra, Suiza. WHO European Center for Environmental and Health, International Programme on Chemical Safety.
- Wu J, Laird D, Thompson M. 1999. Sorption and desorption of copper in soil clay components. *J.Environ.Qual.* 28:334-338.