

REMEDIACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS CON ELEMENTOS TRAZA MEDIANTE EL USO DE BIOSÓLIDOS COMPOSTADOS Y ENMIENDA CALCÁREA. I) EFECTO SOBRE LA DISPONIBILIDAD DE Cd y Zn

MARTA SUSANA ZUBILLAGA; SILVANA IRENE TORRI y R.S. LAVADO¹

RESUMEN

Se estudió la habilidad de enmiendas incorporadas al suelo para reducir *in situ* la disponibilidad de Cd y Zn de suelos contaminados. Los suelos se contaminaron en laboratorio y fueron enmendados con muestras de compost de biosólidos obtenidas en diferentes momentos del proceso de compostaje y con calcáreo. Se realizó un ensayo de incubación durante 42 días. Se determinaron el pH y las concentraciones de Cd y Zn en solución e intercambiable (disponibles) de los suelos. Para las condiciones de este estudio y los compost utilizados, el grado de estabilización o madurez del compost no afectó la disponibilidad del Zn y Cd del suelo. La adición de enmienda calcárea mostró un efecto directo y, por el contrario, logró reducir la disponibilidad de Cd y Zn. Su uso conjunto con compost además podría ser una opción viable para el mejoramiento de la fertilidad física y química de los suelos a remediar.

Palabras clave. Zn y Cd disponible, compost biosólidos, enmienda calcárea.

SOIL REMEDIATION OF TRACE ELEMENTS CONTAMINATED SOILS BY THE USE OF BIOSOLID COMPOST AND LIME. I) EFFECT ON THE Cd AND Zn AVAILABILITY

SUMMARY

The ability of amendments applied to soil to reduce the Cd and Zn availability of soils was tested. The soils were contaminated in laboratory and were amended with biosolid composts obtained at different stages of composting and lime. An incubation test was made during 42 days and pH and the exchangeable Cd and Zn were determined. For the conditions of this study, the degree of stabilization or maturity of compost did not affect the Zn and Cd availability. The addition of lime, on the contrary, reduced the Cd and Zn availability. The use of compost and lime could be a viable option for the improvement of the physical and chemical fertility of contaminated soils.

Key words. Availability Zn and Cd, biosolid compost, lime.

INTRODUCCIÓN

En la Región Pampeana existen grandes ciudades rodeadas de explotaciones industriales, agrícolas y ganaderas principalmente intensivas (Benencia, 2002; Andrade *et al.*, 2002), las cuales provocan contaminación con metales pesados. En estas ciudades, la disposición de biosólidos es un problema a resolver y su uso como enmienda orgánica es regulado por reglamentaciones nacionales. El compos-

taje de los biosólidos se presenta como una alternativa para reducir los efectos negativos de esta materia orgánica no estabilizada (Bernal *et al.*, 1998), e incrementa el valor agrícola de los biosólidos como consecuencia de la humificación durante el proceso (Zubillaga y Lavado, 2003). Sin embargo, ciertos 'compost' pueden contener elementos traza, que en altas concentraciones pueden causar efectos perjudiciales tanto para las plantas como para

¹Cátedra de Fertilidad y Fertilizantes. Facultad de Agronomía. Universidad de Buenos Aires. Av. San Martín 4453 - C1417DSE-Ciudad de Buenos Aires zubillag@agro.uba.ar

el medioambiente (Deportes *et al.*, 1995; Epstein, 1997):

La presencia de elementos traza (ET) en altas concentraciones constituye un importante factor contaminante a controlar en suelos afectados por la deposición de residuos producidos por la urbanización y la industrialización (Lavado *et al.*, 1998). Estos elementos presentan diferente comportamiento en el suelo y rol en las plantas y animales. La disponibilidad de los elementos traza en los suelos es de especial interés tanto desde el punto de vista ambiental como de geoquímica de los elementos y depende de propiedades o componentes del suelo tales como pH, capacidad de intercambio aniónico, contenido de materia orgánica y mineralogía del suelo (Martínez y Motto, 2000; Zhu *et al.*, 1999).

Entre estos factores, la adición de enmienda calcárea al suelo puede cambiar la capacidad de complejación del suelo (Tsakelidou *et al.*, 1999) disminuyendo la solubilidad de los elementos traza como consecuencia del incremento de pH (Hesterberg, 1993). Además, el contenido de materia orgánica del suelo es el componente más importante para la retención e inmovilización de los ET a través de mecanismos de adsorción específica y no específica (Madrid, 1999), afectando por lo tanto su absorción por la planta y su posterior transferencia a humanos y animales (Narwal y Sidhu, 2001).

Para remediar suelos contaminados con ET se aplicaron sobre ellos diversos materiales orgánicos en forma de 'compost' o residuos (Delschen, 1999; Li *et al.*, 2000). Investigaciones recientes se han focalizado sobre el potencial para cambiar la disponibilidad de Cd y Zn *in situ* alterando las formas minerales de estos elementos (Mench *et al.*, 2000). El éxito de la incorporación de una enmienda al suelo

se mide como la reducción de la fracción disponible de los metales, aunque las concentraciones totales de metales no se reduzcan significativamente (Brown *et al.*, 2005). Durante el proceso de compostaje se producen variaciones de diferentes parámetros como ser capacidad de intercambio aniónico, Carbono total y C soluble (Zubillaga y Lavado, 2003). El uso de 'compost' maduro, producto de un período de estabilización permitirá incorporar al suelo un producto altamente estabilizado y libre de fitotoxicidad (Bernal *et al.*, 1998).

El objetivo de este trabajo es determinar en qué medida la madurez y la estabilidad del 'compost' de biosólidos con la incorporación de enmienda calcárea, afectan la disponibilidad de Cd y Zn de suelos contaminados.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se trabajó sobre muestras de suelos procedente del horizonte superficial de un Argiudol abruptico (Serie La Gloria) ubicado en el partido de San Antonio de Areco, provincia de Buenos Aires (34° 04' S, 59° 20' O). En el Cuadro 1 se presentan algunas características del suelo. El pH y conductividad eléctrica (CE) fueron medidos en agua con una relación 1:2,5. El carbono orgánico fue determinado por el método de Walkley y Black. La distribución del tamaño de partículas fue evaluada según el método de Bouyoucos. Todas las determinaciones están descriptas en Sparks *et al.*, 1996. La muestra de suelo se enriqueció con soluciones de nitrato de Zn y Cd hasta lograr concentraciones de 231 μ g Zn g⁻¹ y 11 μ g Cd g⁻¹. El suelo así contaminado fue humedecido a capacidad de campo y secado al aire en ciclos de aproximadamente 15 días durante 3 meses para lograr un equilibrio con los metales del suelo (Martínez y Motto, 2000).

CUADRO 1. Algunas propiedades del suelo y los 'compost' utilizados.

	pH (1:2,5)	CE (dS m ⁻¹)	%C	% soluble	Textura (%)			CIC (Cmolkg ⁻¹)	Zn total (mg kg MS ⁻¹)	Cd total (mg kg MS ⁻¹)
					Arena	Limo	Arcilla			
Suelo	5,8	0,21	2,02	0,25	31,3	57,0	11,0	17,44		
Compost I	7,5	2,10	13,42	0,24				24		
Compost II	7,6	2,08	11,08	0,06				18,13		
Compost III	7,6	2,62	4,05	0,031				14,3	1.183,3	<4

Se realizó un ensayo de incubación del suelo contaminado con la incorporación de 'compost' de biosólidos obtenido en diferentes etapas del proceso de compostaje. Se contempló la aplicación de enmienda calcárea, quedando establecidos los siguientes tratamientos, con cuatro repeticiones cada uno:

- i. Suelo contaminado (Testigo)
- ii. Suelo contaminado + mezcla inicial de 'compost' de biosólido y viruta de pino (1:1, biosólido: viruta), obtenida al cuarto día de iniciarse el compostaje (Compost I)
- iii. Suelo contaminado + material compostado obtenido al finalizar la etapa termófila, a los 10 días de iniciado el proceso de compostaje (Compost II)
- iv. Suelo contaminado + 'compost' obtenido luego de 90 días de iniciado el compostaje (Compost III)
- v. Suelo contaminado + Compost III + enmienda calcárea (Compost III+ Ca)
- vi. Suelo contaminado + enmienda calcárea (Ca)

En el Cuadro 1 se presentan algunas características de los compost empleados. Las dosis utilizadas fueron equivalentes a 50 Mg ha⁻¹ de 'compost' de biosólidos y 20 Mg ha⁻¹ de enmienda calcárea. La incubación se realizó en Erlenmeyer de 500 ml con 100 g de muestra en estufa a 24°C. Se realizaron muestreos destructivos a los 14, 28 y 42 días. Se determinó Zn y Cd en solución e intercambiable por extracción con CaCl_{0.1M}. (Mc Grath y Cegarra, 1992) y determinación con espectrometría de emisión de plasma (ICP). Los datos fueron analizados estadísticamente por ANOVA y las diferencias entre medias por el test de LSD.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los contenidos de Cd y Zn disponibles en función del tiempo de incubación se muestran en la Figura 1. En los tratamientos sin incorporación de calcáreo, se observaron algunas fluctuaciones significativas ($p < 0,05$) del Cd y Zn disponible pero no se presentaron diferencias significativas entre el período final de incubación y el suelo sin incubar. En cambio, en los tratamientos con incorporación de calcáreo se observó una disminución significativa ($p < 0,05$) entre el tiempo 0 y los demás períodos.

Para cada período de incubación, no se observaron diferencias significativas ($p < 0,05$) en los contenidos de Cd y Zn disponibles entre los tratamientos que sólo tuvieron aplicación de los diferentes 'compost' y el tratamiento testigo. Según Shuman *et al.*, 2001, la materia orgánica juega un rol importante en la distribución de las formas de Zn en el suelo, aunque diversos trabajos concluyeron que el efecto de la incorporación de residuos orgánicos al suelo sobre la capacidad de sorción fue mínima en las dosis normales de aplicación (Gerritse *et al.*, 1982; Polo *et al.*, 1999), tal como fue la utilizada en este ensayo. No se encontró correlación significativa entre Zn y CIC o C total de los distintos 'compost'. En cambio, se halló correlación significativa entre Zn y %C soluble de los distintos 'compost' ($a=10,43$, $b=-0,21$, $r^2=0,71$, $p < 0,00001$). Esto muestra, que la fracción más lábil del C orgánico del 'compost' juega un rol más importante en la disponibilidad del Zn que su contenido total. Tampoco se encontró correlación significativa entre el Cd y el C total y si con el C soluble ($a=5,31$, $b=-0,10$; $r^2=0,19$; $p=0,022$). Se observó correlación significativa del Cd con la CIC de los 'compost' ($a=10,499$, $b=-0,213$; $r^2=0,235$; $p=0,00268$). Otros autores concluyeron que la disminución del Cd disponible con agregados de materia orgánica fue predominantemente debido al efecto de la CIC (Haghiri, 1974; Karaca, 2004).

La incubación con Ca, ya sea en tratamientos con o sin incorporación de 'compost', disminuyó en forma estadísticamente significativa ($p < 0,05$) la disponibilidad de Zn y Cd respecto de los otros tratamientos. Esto indicaría que el pH fue el determinante de los resultados observados debido a que la incubación del suelo con CaCO₃ produjo aumento del pH de la muestra logrando la disminución de la fracción disponible de Cd y Zn. Según otros autores, la adsorción de Cd y Zn se incrementa significativamente con el aumento del pH (Parkpain *et al.*, 2000; Mandal y Hazra, 1997).

En la Figura 2 se observa la variación del pH promedio para cada tratamiento al finalizar el período de incubación. La solubilidad de Cd y Zn disminuyó a medida que el pH incrementó a lo largo de un rango de valores de pH. El pH fue afectado por la adición de enmiendas, demostrando una estrecha relación entre la disponibilidad de Zn y Cd con el pH.

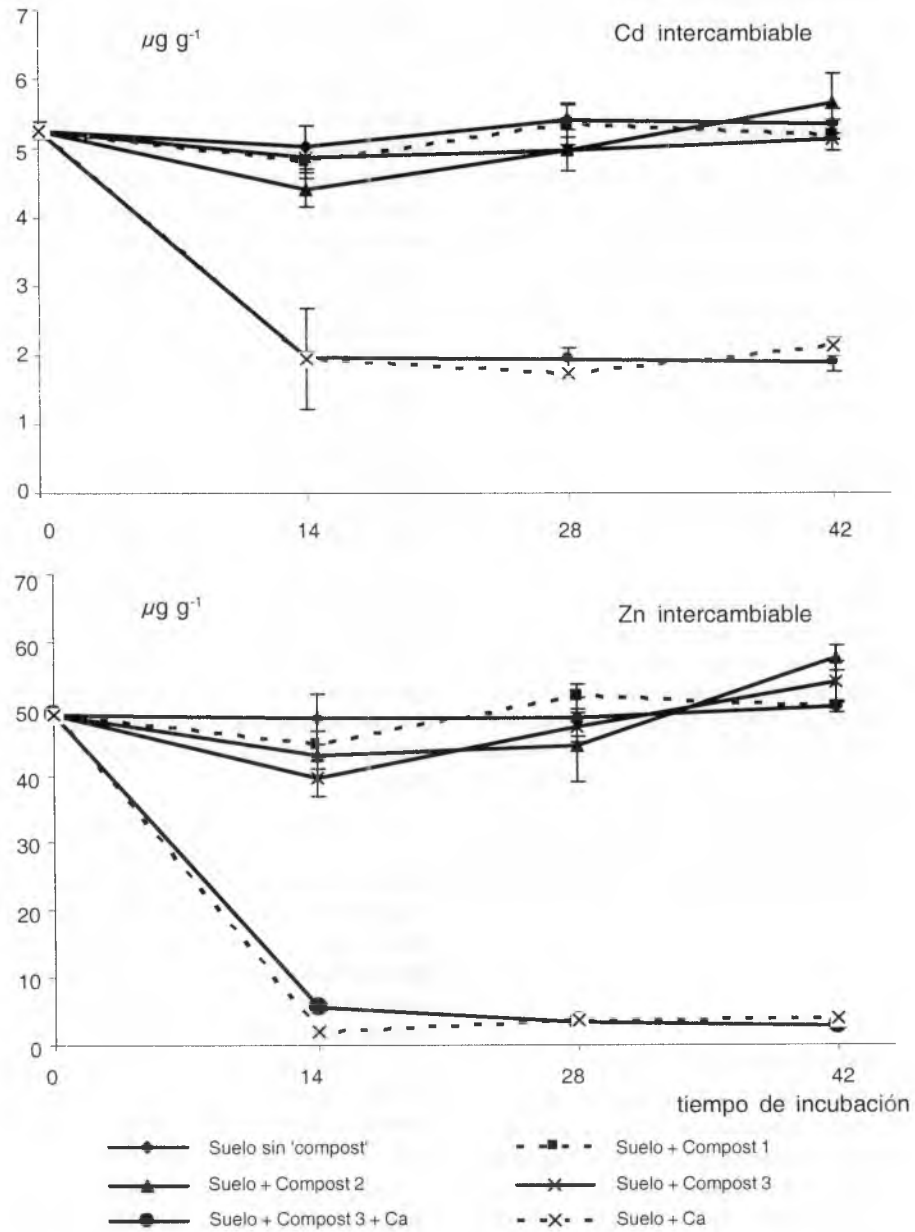


FIGURA 1. Cd y Zn intercambiable durante la incubación con diferentes enmiendas. Las barras indican el error estándar.

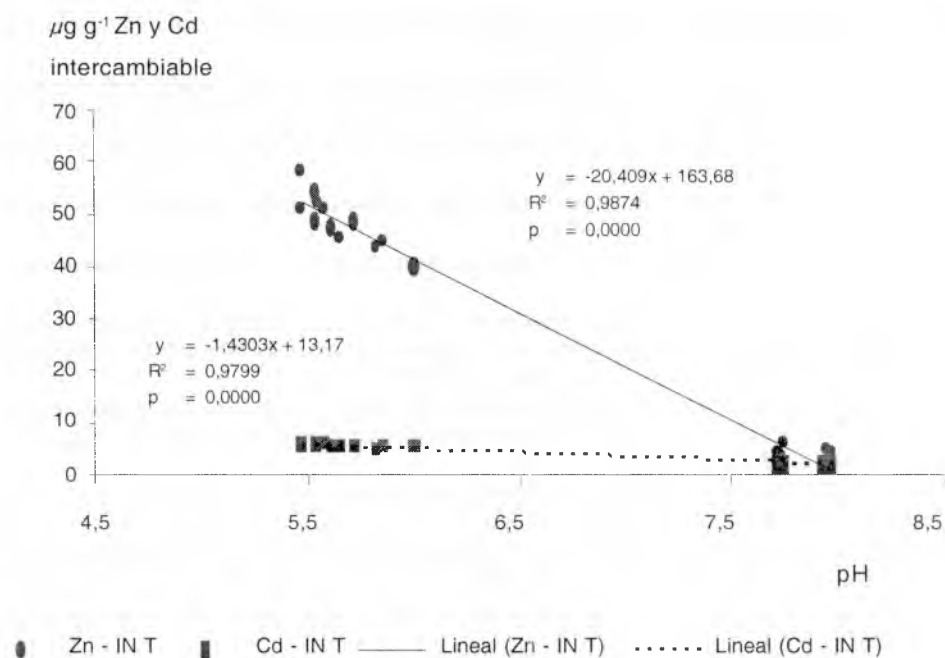


FIGURA 2. Relación lineal entre el pH y el Cd y Zn intercambiables.

CONCLUSIÓN

El grado de estabilización o madurez del 'compost' no afectó la disponibilidad del Zn y Cd del suelo. La incorporación de distintos 'compost' al suelo contaminado no produjo modificaciones en la disponibilidad del Zn y Cd. La adición de enmienda

calcárea, por el contrario, logró reducir la disponibilidad de Cd y Zn, con un potencial efecto sobre la remediación de sitios contaminados. El uso conjunto de compost con calcáreo es una opción interesante para el mejoramiento de la fertilidad física y química de los suelos a remediar.

BIBLIOGRAFÍA

- ANDRADE, M.L.; M.L. REYZABAL; P. MARCET and M.J. MONTERO. 2002. Industrial impact on Marsh soil at the Bahía Blanca Ria, Argentina. *Journal of Environmental Quality* 31:532-538.
- BENENCIA, R. 2002. Transformaciones en la horticultura periurbana bonaerense en los últimos cincuenta años. El papel de la tecnología y la mano de obra. Actas XIII Economic History Congress. Sesión 52. Buenos Aires.
- BERNAL, M.P.; M.A. SANCHEZ-MONEDERO; C. PAREDES and A. ROIG. 1998. Carbon mineralization from organic wastes at different composting stages during their incubation with soil. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 69:175-189.
- BROWN, S.; B. CHRISTENSEN; E. LOMBI; M. MCLAUGHLIN; S. MCGRATH; J. COLPAERT and J. VANGRONSVELD. 2005. An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn *in situ*. *Environmental Pollution* 138:34-45.
- DELSCHEN, T. 1999. Impacts of long-term application of organic fertilizers on soil quality parameters in reclaimed loess soils of the Rhineland lignite mining area. *Plant and Soil* 213:43-54.
- DEPORTES I.; J.L. BENOIT-GUYOD and D. ZMIROU. 1995. Hazard to man and the environment posed by the use of urban waste compost: a review. *Science of the Total Environment* 172 (2-3), 197-222.

- EPSTEIN, E. 1997. Trace elements, heavy metals and micronutrients. *In: E. Epstein, (Ed.), The Science of Composting*. Technomic Publ AG, Lancaster, PA, pp. 137-170.
- GERRITSE, R.G.; R. VRIESMA; J.W. DALENBERG and H.P. DEROOS. 1982. Plant availability of phosphorus and heavy metals in soils amended with chemically treated sewage sludge. *Journal Environmental Quality* 11:669-675.
- HAGHIRI, F. 1974. Plant uptake of Cd as influenced by CEC, organic matter, Zn and soil temperature. *Journal Environmental Quality* 3:180-182.
- HESTERBERG, D. 1993. Effects of stopping liming on abandoned agricultural land. *Land Degradation and Rehabilitation* 4:257-267.
- KARACA, A. 2004. Effect of organic wastes on the extractability of cadmium, copper, nickel, and zinc in soil. *Geoderma*, 122:297-303.
- LAVADO, R.S.; M.B. RODRÍGUEZ; J.D. SCHEINER; M.A. TABOADA; G. RUBIO; R. ÁLVAREZ; M. ALCONADA and M.S. ZUBILLAGA. 1998. Heavy metals in soils of Argentina: Comparison between urban and agricultural soils. *Communication in Soil Science and Plant Analysis* 29:1913-17.
- LI, Y.-M.; R.L. CHANEY; G. SIEBEILEC and B.A. KERSCHNER. 2000. Response of four turfgrass cultivars to limestone and biosolids-Compost amendment of zinc and cadmium contaminated soil at Palmeton, Pennsylvania. *Journal Environmental Quality* 29:1440-1447.
- McGRATH, S. and J. CEGARRA. 1992. Chemical extractability of heavy metals during and after long-term applications of sewage sludge to soil. *Journal Soil Sci* 43: 313-321.
- 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.
- MANDAL, B. and G.C. HAZRA. 1977. Zn adsorption in soils as influenced by different soil management practices. *Soil Science* 162:713-721.
- MARTÍNEZ, C.E. and H.L. MOTTO. 2000. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. *Environmental Pollution* 107:153-158.
- MENCH, M.; J. VANGRONSVELD; H. CLIJSTERS; NW LEPP, and R. EDWARDS. 2000. In situ metal immobilisation and phytostabilisation of contaminated soils, p.323-358. *In: N. Terry and G. Banuelos (ed.) Phytoremediation of contaminated soils and water*. Lewis Publ., CRC Press, Boca Raton, FL.
- NARWAL, R.P. and A.S. SIDHU. 2001. Impact of different organic materials and lead on yield and lead content of corn (*Zea mays* L.). Proc. 6th international Conference Biogeochemistry Trace Elements, Guelph, pp. 82.
- PARKPAIN, P.; S. SREESAI and R.D. DELAUNE. 2000. Bioavailability of heavy metals in sewage sludge-amended Thai soils. *Water, Air and Soil Pollution* 122:163-182.
- POLO, M.J.; R. ORDÓÑEZ and J.V. GIRÁLDEZ. 1999. Copper and Zinc adsorption by sewage sludge-treated soil in Southern Spain. *Communication in Soil Science and Plant Analysis* 30: 1063-1079.
- SHUMAN, L.M.; S. DUDKA and K. DAS. 2001. Zinc forms and plant availability in a compost amended soil. *Water, Air and Soil Pollution* 128: 1-11.
- SPARKS, D.L.; A.L. PAGE; P.A. HELMKE; R.A. LOEPPERT; P.N. SOLTANPOUR; M.A. TABATABAI; C.T. JHONSTON and M.E. SUMNER (Eds.). 1996. *Methods of Soil Analysis Part 3, Chemical Methods*. 3rd Ed. 1390p. ASA, Madison, Wisconsin, USA.
- TSAKELIDOU, K.; N. KARAGIANNIDIS and S. BLADENOPOULOU. 1999. Effects of calcium carbonate and organic matter on soil aluminium, manganese, iron, zinc and copper and their concentration in corn plants in Greek acid soils. *Agrochimica* 2:89-100.
- ZHU, L.; A.P. SCHWAB and M.K. BANKS. 1999. Heavy metal leaching from mine tailings as affected by plants. *Journal Environmental Quality* 28:1727-1732.
- ZUBILLAGA, M.S. and R.S. LAVADO. 2003. Stability indexes of sewage sludge compost obtained with different proportion of a bulking agent. *Communication in Soil Science and Plant Analysis* 34:581-591.