

SOLUBILIDAD Y DISPONIBILIDAD DE ELEMENTOS TRAZA EN SUELOS CONTAMINADOS TRATADOS CON DISTINTAS ENMIENDAS

A. PÉREZ DE MORA, F. MADRID, E. MADEJÓN, F. CABRERA

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (CSIC), Apdo 1052. 41080 Sevilla. Spain. E-mail: emadejon@irnase.csic.es.

Abstract. The effect of the application of several organic amendments (municipal waste compost, CRSU; biosolid compost, CB; leonardite, LEO and leaf litter, LIT) and one inorganic amendment (sugar beet lime, EA) on pH, CaCl_2 -solubility and EDTA extraction of As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn from a polluted soil from the Aznalcóllar mine spill was studied. The effect of the amendments on the production and the trace elements extraction of *Agrostis stolonifera* L. was also studied. Amendments increased soil pH and decreased the concentrations of Cl_2Ca -soluble Cu, Mn and Zn as well as EDTA-extractable As, Cu, Mn, Pb and Zn concentration. Biomass yields increased in soils amended with CRSU, CB, LEO and EA. Generally, plants from soils amended with CRSU, CB and EA showed lower As, Cd, Cu, Mn, Pb and Zn concentrations than the control plants.

Key words: *Agrostis*, Bioremediation, Contaminated Soils, Trace elements.

Resumen. Se estudió el efecto de varias enmiendas orgánicas (compost de residuos sólidos urbanos, CRSU; compost de biosólidos, CB; leonardita, LEO y hojarasca de bosque, LIT) y una inorgánica (espuma de azucarera, EA), sobre el pH y la solubilidad de As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn en CaCl_2 y en AEDT de un suelo contaminado por el vertido de la mina de Aznalcóllar. Asimismo, se estudió el efecto de las enmiendas en la producción de *Agrostis stolonifera* L. y en la extracción de elementos traza por el cultivo. La aplicación de enmiendas aumentó el pH de los suelos y disminuyó las concentraciones de Cu, Mn y Zn solubles en CaCl_2 , así como las concentraciones de As, Cu, Mn, Pb y Zn extraíbles con AEDT. En los suelos tratados con CRSU, CB, LEO y EA aumentó la producción de biomasa. En general, el material vegetal de suelos enmendados con CRSU, CB y EA presentó concentraciones de As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn menores que el material vegetal del suelo control.

Palabras clave: *Agrostis*, Biorecuperación, Elementos traza, Suelos Contaminados.

INTRODUCCIÓN

Después del accidente de la mina de Aznalcóllar (25 abril 1998) que afectó a 4.600 ha de las cuencas de los ríos Agrio y Guadamar (Grimalt *et al.*, 1999), se proce-

dió a la remoción de los lodos depositados sobre los suelos afectados (2886 ha), así como de una capa de 5-10 cm de los mismos. Tras la remoción de los lodos, los suelos siguen presentando importantes niveles de contaminación por As, Cd, Cu, Hg, Pb,

Sb, Zn (Galán *et al.*, 2002), debido al lodo dejado sobre la superficie de los suelos durante la limpieza, que puede estimarse entre el 0,5 y el 3% en peso (Cabrera, 2000).

Las técnicas de recuperación de suelos contaminados con elementos traza se basan en la extracción de los contaminantes o en la inmovilización de los mismos. Las primeras se realizan generalmente *ex situ*, con el consiguiente deterioro del suelo y elevado coste, o *in situ* (fitorecuperación) con baja eficiencia. Al segundo grupo pertenecen la fitorestauración y la fitoestabilización o fitoinmovilización, que se aplican *in situ* y son mucho menos costosas, y en las que se emplean enmiendas o/y plantas que alteran las formas físicas de los elementos, disminuyendo su movilidad y biodisponibilidad en el suelo (Vangrosveld y Cunningham, 1998; Wenzel *et al.*, 1999; USEPA, 2000). La adición de enmiendas y el desarrollo de una cubierta vegetal cumple, además, una función muy importante en la restauración de las propiedades físicas, químicas y biológicas de estos suelos contaminados.

En el presente trabajo se estudia el efecto de diferentes enmiendas orgánicas e inorgánicas, sobre la disponibilidad y solubilidad de elementos traza en suelos contaminados por el vertido minero de Aznalcóllar y cultivados con *Agrostis stolonifera* L.

MATERIAL Y MÉTODOS

Se instalaron al aire libre 24 contenedores de 60 cm de ancho, 70 cm de largo y 50 cm de profundidad, que se llenaron de suelo procedente de los primeros 15 cm de un suelo contaminado por el vertido minero de Aznalcóllar al que se le había retirado la capa de lodo (pH 3,49, As 120 mg kg⁻¹, Cd 2,44 mg kg⁻¹, Cu 78 mg kg⁻¹, Mn 654 mg kg⁻¹, Pb 201 mg kg⁻¹ y Zn 226 mg kg⁻¹).

Se establecieron seis tratamientos, en los que los suelos se enmendaron con 100 t ha⁻¹ de los cuatro materiales orgánicos (CRSU, compost de residuos sólidos urbanos; CB, compost de biosólidos; LEO, Leonardita y LIT, hojarasca de bosque); y uno inorgánico (EA, espuma de azucarera, un producto con un 30% de CaCO₃) (Tabla 1). Asimismo, se estableció un tratamiento control sin enmendar (Control). Los contenedores se distribuyeron siguiendo un diseño de bloques al azar con cuatro réplicas por tratamiento y se regaron periódicamente.

Un mes después de la aplicación de las enmiendas se llevó a cabo un muestreo de los 10 primeros cm de suelo. En las muestras de suelo secas a 50° C, molidas y tamizadas (<2mm), se determinó el pH en KCl 1M (relación suelo/ KCl 1:2,5), la concentración de elementos traza solubles en Cl₂Ca 0,01 M (relación suelo/ Cl₂Ca 1:10) y la concentración de elementos traza extraí-

TABLA 1: Características de los materiales orgánicos usados como enmendantes (datos expresados como materia seca).

	pH	CE	TOC	N	P	K	As	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn
		dSm ⁻¹	%	%	%	%	mg kg ⁻¹					
CRSU	7,36	6,16	18,9	1,04	0,44	0,43	8,37	1,49	362,0	252,0	385,0	396,0
CB	6,93	2,91	19,5	1,31	1,24	0,93	5,63	0,73	121,0	257,0	137,0	258,0
LEO	6,08	17,40	28,9	1,17	0,04	3,97	34,90	0,83	28,2	66,2	22,0	64,5
LIT	4,49	0,92	54,4	0,90	0,04	0,19	1,90	nd	6,4	676,0	9,36	27,0
EA	9,04	-	6,7	0,98	0,51	0,53	1,63	0,43	51,0	297,0	39,2	138,0

TABLA 2: Valores de pH y concentraciones de Cu, Mn y Zn solubles en CaCl_2 0,01 M (mg kg^{-1} , materia seca) de los suelos después de la recolección del *Agrostis* (valores en la misma columna seguidos de la misma letra no difieren significativamente, $p < 0,05$).

	pH		Cu		Mn		Zn	
Control	3,62	a	3,91	b	182,0	c	100,0	c
CRSU	6,86	c	0,92	a	22,1	a	0,9	a
CB	6,24	c	0,66	a	12,9	a	5,3	a
LEO	4,59	b	1,00	a	222,0	c	81,2	bc
LIT	4,06	ab	1,46	a	87,7	b	57,3	b
EA	7,52	d	0,63	a	0,93	a	0,2	a

bles con una solución 0,05 M de AEDT (relación suelo/AEDT 1:10) (Ure *et al.*, 1993). Seguidamente, se procedió a la siembra del cultivo *Agrostis stolonifera* L. del que se realizaron dos cortes (el primero a los dos meses y el segundo a los tres meses después de la siembra). Tras el segundo corte del cultivo, se llevó a cabo un segundo muestreo de suelo. El material vegetal se digirió por vía húmeda, con HNO_3 concentrado bajo presión, en horno microondas. Las determinaciones de los elementos en disolución se llevaron a cabo mediante ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy).

El tratamiento estadístico de los resultados se realizó mediante un análisis de la varianza. La comparación de medias se realizó mediante el test de Duncan, utilizándose para ello el programa estadístico SPSS para Windows (1999).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este trabajo se muestran los resultados correspondientes al segundo muestreo de suelo. Estos resultados fueron muy similares a los obtenidos en el primer muestreo (Pérez de Mora *et al.*, 2003).

La aplicación de las enmiendas inorgánica y orgánicas, a excepción de LIT,

aumentó el pH de los suelos con respecto al suelo control. En el primer caso el aumento se debe al efecto alcalinizador del CaCO_3 y en el segundo, al aporte de cationes básicos por parte de la materia orgánica (Cavallaro *et al.*, 1993).

Al mismo tiempo, se observó en los suelos enmendados una disminución de las concentraciones de Mn, Cu, y Zn solubles en CaCl_2 con respecto al suelo control (Tabla 2). Esta disminución fue especialmente significativa en los suelos tratados con CRSU, CB, y EA, enmiendas que causaron un mayor aumento del pH de los suelos. Las concentraciones del resto de los elementos estudiados estuvieron por debajo del límite de detección del método empleado.

Las concentraciones de elementos traza extraíbles con AEDT fueron, en líneas generales, menores en los suelos tratados que en el control (Tabla 3). El efecto más claro en la disminución de la disponibilidad se observó con EA. En el caso de las enmiendas orgánicas, la posible existencia en el enmendante de compuestos orgánicos de bajo peso molecular que forman quelatos solubles de estos elementos, pudo contrarrestar el efecto inmovilizador de las enmiendas orgánicas (Brown, 1997).

La producción de biomasa en los suelos tratados con CRSU, CB, LEO y EA fue esta-

TABLA 3: Concentración de As, Cd, Mn, Pb y Zn extraíbles con AEDT (mg kg⁻¹, materia seca) de los suelos después de la recolección de *Agrostis*. (valores en la misma columna seguidos de la misma letra no difieren significativamente ($p < 0.05$)).

	AEDT As		AEDT Cd		AEDT Cu		AEDT Mn		AEDT Pb		AEDT Zn	
Control	2,74	c	0,44	ab	34,5	d	218	d	10,60	c	117,0	b
CRSU	1,42	b	0,62	b	28,0	c	163	c	9,92	c	89,0	b
CB	2,23	b	0,29	a	21,6	b	125	b	6,60	b	70,4	ab
LEO	0,99	b	0,38	ab	16,0	a	117	b	3,04	a	76,8	ab
LIT	1,55	b	0,39	ab	18,4	ab	154	c	4,02	ab	72,2	ab
EA	0,43	a	0,51	ab	17,9	ab	77	a	1,76	a	36,8	a

TABLA 4: Biomasa (g) y contenido de As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn en el material vegetal (mg kg⁻¹, materia seca) de *Agrostis* (primer corte) para los distintos tratamientos (valores en la misma columna seguidos de la misma letra no difieren significativamente, $p < 0.05$).

	Biomasa		As		Cd		Cu		Mn		Pb		Zn	
Control	18,3	a	1,71	ab	0,68	b	26,4	c	574	b	1,52	bc	148,0	b
CRSU	475,0	c	0,80	a	0,25	a	24,0	bc	533	b	0,71	ab	110,0	ab
CB	530,0	c	0,91	a	0,16	a	18,4	a	250	a	0,15	a	79,8	a
LEO	246,0	b	1,29	ab	0,18	a	23,0	abc	358	ab	0,12	a	79,9	a
LIT	11,9	a	2,01	b	0,61	b	21,8	abc	442	ab	2,20	c	124,0	ab
EA	489,0	c	0,97	a	0,19	a	20,8	ab	366	ab	0,22	a	80,3	a

dísticamente superior a la obtenida en el suelo control en ambos muestreos (Tablas 4 y 5). El aumento de la producción puede explicarse por la mejora de las condiciones del suelo (pH y contenido en MO), la disminución de la toxicidad debida a los metales y al aporte de nutrientes que realizan las enmiendas. La baja producción de biomasa obtenida en los suelos enmendados con LIT fue consecuencia del pobre contenido en nutrientes y del bajo estado de descomposición de esta enmienda orgánica, por lo que su efecto es esperable a más largo plazo. El material vegetal obtenido en suelos enmendados con CRSU, CB, LEO y EA presentó, en líneas

generales, concentraciones de elementos traza menores que las obtenidas en muestras del control y del tratamiento LIT (Tablas 4 y 5). De todos los tratamientos, el CB fue el más efectivo en disminuir la absorción de elementos traza por las plantas. Únicamente las concentraciones de As y Cu de muestras vegetales provenientes de suelos control superaron los niveles considerados como fitotóxicos (3 mg kg⁻¹ para As y 25 mg kg⁻¹ para Cu según Chaney, 1989). La menor concentración de elementos traza en muestras vegetales pertenecientes a suelos enmendados con CRSU, CB, LEO y EA está relacionada con la disminución de las concentraciones

TABLA 5: Biomasa (g) y contenido de As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn en el material vegetal (mg kg⁻¹, materia seca) de *Agrostis* (segundo corte) para los distintos tratamientos (valores en la misma columna seguidos de la misma letra no difieren significativamente, p<0'05).

	Biomasa		As		Cd		Cu		Mn		Pb		Zn	
Control	44,2	a	3,45	bc	1,05	b	26,4	b	677	c	5,04	bc	163	b
CRSU	356,0	bc	2,48	abc	0,59	a	20,8	a	702	c	3,14	ab	125	ab
CB	252,0	bc	1,87	ab	0,43	a	18,1	a	369	a	1,61	a	107	a
LEO	226,0	b	1,19	a	0,41	a	20,5	a	490	ab	2,94	ab	102	a
LIT	62,1	a	4,59	c	1,25	b	21,8	ab	686	c	6,56	c	223	c
EA	380	c	1,77	ab	0,43	a	20,8	a	599	bc	1,43	a	133	a

nes de elementos traza solubles en Cl₂Ca y extraíbles con AEDT.

CONCLUSIONES

La aplicación de las enmiendas tuvo un efecto positivo en la mejora de las propiedades del suelo estudiadas: aumento del pH y disminución de la solubilidad y disponibilidad de los elementos traza estudiados. Asimismo, todas las enmiendas, salvo la hojarasca de bosque, mejoraron la producción de biomasa del cultivo sembrado y disminuyeron la absorción de elementos traza.

REFERENCIAS

- Brown, S. (1997): Decontamination of polluted soils. En: *Remediation of soils contaminated with metals*, Eds. I.K. Iskandar y D.C. Adriano. Science Reviews, Northwood, 1-26.
- Cabrera, F. (2000): La contaminación por metales pesados en el valle del Guadiamar tras el vertido de Aznalcóllar. *Revista Técnica de Medio Ambiente* 74, 37-48.
- Cavallaro, N., Padilla, N., Villarubia, J. (1993): Sewage sludge effect on chemical properties of acid soils. *Soil Science* 156, 63-70.
- Chaney, R.L. (1989): Toxic element accumulation in soils and crops: protecting soil fertility and agricultural food-chains. En: *Inorganic Contaminants in the Vadose Zone*. Bar-Yosef, B., Barrow, N.J., Goldshmid, J., eds. Springer-Verlag, Berlín, 140-158.
- Galán, E., González, I., Fernández-Caliani, J.C. (2002): Residual pollution load of soils impacted by the Aznalcóllar (Spain) mining spill after clean-up operations. *The Science of the Total Environment* 286, 167-179.
- Grimalt, J.O., Ferrer, M., Macpherson, E. (1999): The mine tailing accident in Aznalcóllar. *The Science of the Total Environment* 242, 2-11.
- Pérez de Mora, A., Madejón, E., Madrid F., Cabrera, F. (2003): Use of organic amendments to remediate heavy metal and toxic element contaminated soils. Proc. 7th Int. Conf. on the Biogeochemistry of Trace Elements. Upsala 03.
- Ure, A.M., Quevauviller, P.H., Muntau, H., Griepink, B. (1993): Speciation of heavy metal in soil and sediment. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European

- Communities Int. *J. Environ. Anal. Chem.* 51, 135-151.
- USEPA. (2000); Introduction to phytoremediation. EPA/600/h-99/107. National Risk Management Laboratory. Office of Research and Development. Cincinnati.
- Vangronsveld, J. y Cunningham, S.T. (1998): Introduction to the concepts. En: *Metal-contaminated soils: In situ inactivation and phytoremediation*, J. Vangronsveld y S.D. Cunningham (Eds.) Berlin, Springer, 1-15.
- Wenzel, W.W., Adriano, D.C., Salt, D., Smith, R. (1999): Phytoremediation: a plant-microbe-based remediation system. En: *Bioremediation of contaminated soils*. Agronomy Monograph No. 37. American Society of Agronomy. SSSA, Madison, 457-508.