



**UNIVERSIDAD DE CHILE**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y ANALÍTICA**

**“DISPONIBILIDAD DE CINC, COBRE, CROMO,  
NIQUEL Y PLOMO EN SUELOS TRATADOS  
CON UN LODO ESTABILIZADO”**

Memoria para Optar al Título de Químico

Orianne Marlene Gudenschwager Soruco

Prof. Asoc. Inés Ahumada T.

**Santiago - Chile**

**2004**

## *AGRADECIMIENTOS*

Agradezco a mis padres, Hans y Julia, por su constante apoyo y esfuerzo brindados durante mi carrera. Asimismo, no puedo dejar de mencionar la ayuda y cariño que me han entregado mis tías Oriana y Maria Teresa Soruco.

Afectuosamente doy las gracias a la profesora Sra. Inés Ahumada, por su dedicación, conocimiento y entusiasmo entregado; al profesor Sr. Jorge Mendoza por su importante colaboración en el desarrollo de esta memoria y a todas las personas que trabajan en el laboratorio que de una u otra forma me entregaron su apoyo durante el trabajo realizado.

## RESUMEN

En Chile, el aumento del número de plantas de tratamiento de aguas servidas ha traído como consecuencia un aumento de la generación de lodos. Una de las formas de disposición de estos lodos es su aplicación a suelos agrícolas. Sin embargo, esto involucra algunos problemas, como la acumulación de metales pesados, el incremento de la materia orgánica y otros componentes del lodo, pudiendo cambiar la distribución y movilidad de los metales pesados, modificando su disponibilidad, que dependerá del tipo de suelo, de las propiedades físicas y químicas tanto del lodo como del suelo y del tipo de cultivo. Por ello no es recomendable extrapolar la experiencia extranjera a suelos locales, sin realizar estudios preliminares. El propósito de este estudio fue determinar el efecto de la aplicación de lodo en la distribución y disponibilidad a las plantas de algunos metales pesados, tales como: Zn, Cu, Cr, Ni y Pb en suelos agrícolas de Chile Central. Se muestrearon cuatro suelos diferentes; dos Inceptisoles (AP y EB) y dos Alfisoles (LG y LQ). Éstos fueron tratados con 0 y 30 ton ha<sup>-1</sup> de lodo. Con estos suelos se realizaron ensayos con plantas en invernadero para determinar la disponibilidad de estos metales, utilizando dos especies de plantas; ballica (*Lolium perenne* L) y trébol (*Trifolium repens* L.). El lodo utilizado fue obtenido de una importante planta de tratamientos de aguas de Santiago.

Los suelos y lodo fueron caracterizados a través del pH, contenido de materia orgánica, capacidad de intercambio catiónico (CIC) y contenido total de metales pesados.

Los suelos tratados con las respectivas dosis de lodo fueron extraídos secuencialmente antes y después del cultivo de plantas con una técnica de seis etapas de manera de obtener las fracciones lábiles (intercambiable y unida a carbonatos), potencialmente lábiles (asociada a óxidos de manganeso, hierro y materia orgánica) y residual. La determinación de estos metales se realizó por Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA) con llama. Las muestras de plantas se secaron en una estufa a 70°C (48 h), y luego de disgregadas fueron

digeridas en un horno microondas utilizando una mezcla de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Los metales pesados se determinaron por ICP-Masa.

Los resultados obtenidos se trataron estadísticamente a través de pruebas de análisis de varianza y correlación simple. En los suelos Zn, Cu, Cr, Ni y Pb se encontraron predominantemente en formas menos móviles (asociados a los óxidos de hierro y residual). Se encontró, principalmente en el caso de Zn y Cu, un incremento de las formas lábiles debido a la aplicación de lodo. La aplicación de lodo aumentó de forma importante la movilidad de Zn en todos los suelos. En los suelos cultivados, cinc y cobre fueron los metales absorbidos en mayor proporción. La aplicación de lodo incrementó la concentración de Zn en trébol y ballica, siendo esta última la que presentó una mayor absorción de este metal. Además, todos los metales se concentraron predominantemente en la raíz.

# “AVAILABILITY OF ZINC, COPPER, CHROMIUM, NICKEL AND LEAD IN SOILS TREATED WITH A STABILIZED SEWAGE SLUDGE”

## SUMMARY

In Chile, the growing number of wastewater treatment plants has brought about an increase in the generation of sludge. One way of disposal of sludge is its application to agricultural soils. This, however, involves some problems, such as heavy metal accumulation, increased organic matter and other sludge components, which may change the distribution, mobility, and thus availability of heavy metals. This will depend on the kind of soil, the physical and chemical properties of the sludge and soil, and the kind of cultivation. For this reason, foreign experience should not be extrapolated to domestic soils without carrying out preliminary studies.

The purpose of this study was to determine the effect of sludge application on the distribution and availability to plants of some heavy metals such as Zn, Cu, Cr, Ni and Pb in agricultural soils of Central Chile. Four different soils were sampled: two Inceptisols (AP and EB) and two Alfisols (LG and LQ). These were treated with 0 and 30 ton/ha<sup>-1</sup> of sludge. These soils were assayed with plants in a greenhouse in order to determine the availability of the above metals. Two species of plants were used: perennial ryegrass (*Lolium perenne* L.) and white clover (*Trifolium repens* L.). The sludge was obtained from an important wastewater treatment plant in Santiago.

Soils and sludge were characterized through pH, organic matter content, cation exchange capacity (CEC) and total content of heavy metals.

The soils treated with the respective sludge doses were sequentially extracted before and after plant growth with a six-stage technique so as to obtain labile (exchangeable and bound

to carbonates), potentially labile (associated to oxides of manganese, iron, and organic matter), and residual fractions. Metal determination was performed through Flame Atomic Absorption Spectroscopy (AAS). Plant samples were oven-dried at 70°C (48h), ground, and then digested in a microwave oven using a mixture of HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Heavy metals were determined by ICP- MS.

The results were statistically treated through variance analysis and simple correlation. Zn, Cu, Cr, Ni and Pb were mainly found in less mobile forms (associated to oxides of iron and residual). A greater number of labile forms was found, mainly in the case of Zn and Cu, as a result of sludge application. Sludge application caused an important increase in Zn mobility in all of the soils. In the cultivated soils, zinc and copper were absorbed to the most extent. Sludge application increased Zn concentration in white clover and perennial ryegrass, this last showing higher Zn absorption. In addition, all of the metals were predominantly concentrated in the root.

# 1. INTRODUCCIÓN

En Chile, el incremento de las plantas de tratamiento de aguas servidas domiciliarias trae consigo un aumento en la generación de lodos, cuyo destino presenta problemas para el país. Dentro de las utilizaciones propuestas para los lodos se menciona su aplicación en el suelo, ya sea para mejorar suelos degradados, así como para favorecer su productividad agrícola.

La opción de uso de lodos en la agricultura podría ser la más conveniente y menos costosa ya que el lodo contiene nutrientes indispensables para las plantas, como nitrógeno (5.1%), fósforo (1.6%), potasio (0.4%) y también micronutrientes. Por otra parte, el contenido de materia orgánica del lodo, que puede ser superior al 40% en peso seco, ayuda a mejorar la estructura del suelo e incrementa su capacidad de retención de agua (Artiola, 1996). Sin embargo los lodos presentan ciertos inconvenientes, tanto desde el punto de vista sanitario como ambiental, por la presencia de organismos patógenos, compuestos tóxicos y metales pesados, tales como Zn, Cu, Pb y Cr, los cuales pueden ser tóxicos para animales y humanos cuando sobrepasan los límites permitidos.

La aplicación continua de lodos en suelos conduce a la acumulación de metales pesados en plantas, siendo éste, el principal proceso por el cual los metales pesados entran a la cadena

alimenticia (Qian y col., 1996). Este hecho ha guiado a diferentes organismos a imponer límites en la cantidad y frecuencia de aplicación de lodos en suelos (Tsadilas y col., 1995). En nuestro país, el Instituto Nacional de Normalización INN, ha desarrollado un proyecto de norma, el cual contempla 8 elementos traza a restringir a través de límites máximos permisibles para la disposición de lodo en el suelo (Tabla 1), estableciendo como tasa máxima de aplicación de lodos en suelos agrícolas y forestales 30 ton ha<sup>-1</sup> año y en suelos degradados un máximo de 50 ton ha<sup>-1</sup> año.

Tabla 1. Concentración máxima permisible de elementos traza en lodos de aplicación benéfica en suelos agrícolas y erosionados (INN, 2004).

<b>Aplicación de lodo</b>	<b>Elemento traza (mg kg<sup>-1</sup> de lodo en base seca)</b>							
	As	Cd	Cu	Hg	Ni	Pb	Se	Zn
<b>Suelos Agrícolas</b>	20	8	1000	10	80	300	50	2000
<b>Suelos erosionados</b>	40	40	1200	20	420	400	100	2800

El uso de lodos en suelos agrícolas ha llevado a varios investigadores a estudiar la conveniencia del uso de extractantes en suelos para predecir las formas disponibles de metales pesados (Tsadilas y col., 1995). Los metales pesados están asociados con varios componentes del suelo de diferentes maneras, donde estas asociaciones dan lugar a las formas químicas que determinan su movilidad y disponibilidad (Ahumada y col., 1999). Estas formas son las del metal soluble, intercambiable, complejado o adsorbido en la materia orgánica, adsorbido u ocluido en óxidos, asociado con los minerales de arcilla y con los minerales primarios del suelo. Las formas intercambiables y precipitado como carbonato son consideradas fácilmente móviles y disponibles, mientras que los metales incorporados



en redes cristalinas de arcillas parecen relativamente inactivos. Las otras formas del metal, unido a óxidos de Fe, Al y Mn, o complejados con materia orgánica, podrían ser consideradas potencialmente activas o firmemente enlazadas, dependiendo de la combinación de propiedades físicas y químicas del suelo (Kabala & Singh, 2001). De este modo, la textura, pH, materia orgánica, óxidos de Fe y Mn son propiedades importantes del suelo y de mayor influencia en la movilidad y biodisponibilidad de elementos traza, transformándose en factores limitantes en la aplicación de lodos en suelos agrícolas (Iyengar y col., 1981).

El pH del suelo es un factor importante del control de solubilidad del metal. La concentración en la solución del suelo está gobernada por un equilibrio entre las formas adsorbidas y disueltas. La solubilidad de la mayoría de los metales pesados aumenta al incrementar la acidez del suelo, con excepción de los metales presentes en forma de oxianiones o especies anfotéricas (Chaney, 1973). Anderson y Christensen (1988) mostraron que el pH es el factor más importante en el control de la movilidad de Zn.

La materia orgánica puede retener metales pesados como Cu, Zn y Ni ya que ésta tiene una alta capacidad de intercambio catiónico; además puede complejarlos reduciendo así su disponibilidad.

Los óxidos de Fe y Mn pueden controlar la disponibilidad de metales pesados mediante mecanismos de sorción (Jenne, 1968).

El conocimiento del contenido total de metales pesados presente en el suelo provee una información limitada acerca de su potencial comportamiento y biodisponibilidad. Para determinar las formas químicas de metales pesados en el suelo se utilizan procedimientos de extracción secuencial, que han sido ampliamente utilizados y constituyen una herramienta válida para evaluar el comportamiento químico de los metales pesados en el suelo. Numerosas técnicas de fraccionamiento han sido utilizadas para la extracción secuencial de metales pesados en suelos (Sposito y col., 1982). Las técnicas varían en el número de etapas de extracción, así como en el orden y tipo de reactivos utilizados. En general, los esquemas de fraccionamiento comienzan con los extractantes más débiles y terminan con los más fuertes, separando 5 a 7 fracciones de metales (Kabala & Singh, 2001). Los métodos de

extracción secuencial se basan en el hecho de que los metales pesados son retenidos en el suelo en diferentes formas químicas, pudiendo ser extraídos selectivamente usando reactivos químicos apropiados, de modo que diferentes fracciones de metales pesados pueden ser liberadas de los sólidos del suelo, una vez que la fase enlazante es destruida (Yong y col., 1993). Aunque existe una gran variedad de métodos de extracción secuencial, todos ellos se enfrentan a la disyuntiva de elegir los reactivos extractantes que atacarán sólo la fracción indicada, liberando de dicha fracción al metal pesado en particular. En tal sentido, se ha cuestionado la exactitud de los métodos, ya que los resultados analíticos se ven afectados por problemas de selectividad y readsorción, debido a que no hay un reactivo que sea perfectamente selectivo (Howard & Shu, 1996). Por otra parte, se han encontrado resultados satisfactorios que son obtenidos a través de una adecuada elección de reactivos (Tessier y col., 1979) y la secuencia en que ellos son utilizados (Miller y col., 1986). Ésto ha llevado al uso de agentes quelantes, que forman complejos acuosolubles estables con los metales, con lo cual se puede disminuir la readsorción para poder optimizar así el método de extracción secuencial (Howard & Shu, 1996). El EDTA (ácido etilendiaminotetraacético) y NTA (ácido nitrilotriacético) son los agentes quelantes más usados en procedimientos de extracción secuencial, debido a su capacidad para formar complejos acuosolubles estables con una amplia variedad de iones metálicos.

La extracción secuencial además de determinar la distribución de las formas químicas de los metales pesados, nos permite predecir y establecer la existencia de una posible relación entre la fracción disponible del metal en el suelo y su contenido en cultivos vegetales (Davies, 1992; Zhu & Alba, 1993).

La disponibilidad del metal para las plantas es función del tipo de metal, su distribución y forma química en el suelo. Además las plantas pueden cambiar la disponibilidad del metal en forma directa (al ser absorbidos) e indirecta mediante diferentes mecanismos, como exudación de agentes complejantes, respiración de raíces, etc. (Hammer & Keller, 2002).

La absorción de metales pesados por plantas depende de la especie y variedad, tipo de lodo y tipo de suelo. Por ello, no es recomendable extrapolar la experiencia extranjera a suelos locales, sin realizar estudios preliminares.

## **2. OBJETIVOS**

## **Objetivos Generales**

1. Estudiar la disponibilidad de Zn, Cu, Cr, Ni y Pb en suelos acondicionados con un lodo estabilizado, proveniente de una planta de tratamiento de aguas servidas.
2. Relacionar las distintas formas químicas extraídas de los metales pesados en suelos acondicionados con lodo con su disponibilidad a las plantas.

## **Objetivos Específicos**

1. Obtención y caracterización de las muestras de suelos y mezclas lodo-suelo.
2. Aplicar una metodología de extracción secuencial para determinar la distribución de las distintas formas químicas de los metales Zn, Cu, Cr, Ni y Pb en los suelos y mezclas suelo-lodo, antes y después del ensayo de invernadero con ballica (*Lolium perenne* L.) y trébol (*Trifolium repens* L.).
3. Determinación de Zn, Cu, Cr, Ni y Pb en plantas de ballica (*Lolium perenne* L.) y trébol (*Trifolium repens* L.).
4. Realizar un estudio estadístico de los resultados obtenidos.

### **3. MATERIALES Y MÉTODOS**

### 3.1 Descripción de las Muestras.

#### **Suelo.**

Las muestras fueron obtenidas del nivel superficial (0 a 20 cm de profundidad), de suelos agrícolas de la VI Región y Región Metropolitana. Se seleccionaron cuatro suelos, dos pertenecientes a la serie Marchigüe y dos a la serie Lo Vásquez, identificados como Alto Pihuelo (AP), El Boldal (EB), Los Guindos (LG) y Los Quilos (LQ), respectivamente. Se almacenaron en bolsas plásticas para su traslado al laboratorio. Las muestras recolectadas fueron secadas al aire, disgregadas y tamizadas, utilizando un tamiz plástico de 2 mm de abertura y luego almacenados en frascos plásticos a temperatura ambiente.

Tabla 2. Clasificación de los suelos.

<b>Suelos</b>	<b>Ubicación</b>	<b>Serie</b>	<b>Orden</b>
AP	VI Región	Marchigüe	Inceptisol
EB	VI Región	Marchigüe	Inceptisol
LG	Región Metropolitana	Lo Vásquez	Alfisol
LQ	Región Metropolitana	Lo Vásquez	Alfisol

#### **Lodo.**

Se utilizó un lodo estabilizado anaeróbicamente proveniente de una planta de tratamiento de aguas servidas de la Región Metropolitana y obtenida de la cancha de monorelleno.

## **Plantas.**

Las muestras de hojas y raíz de dos cultivos: Ballica (*Lolium perenne* L.) y Trébol (*Trifolium repens* L.), fueron obtenidas de ensayos de invernadero, realizados en la Facultad de Ciencias Agronómicas de la U. de Chile, donde se utilizaron macetas con las dosis de lodo: 0 y 30 ton ha<sup>-1</sup> de lodo.

El ensayo invernadero se realizó para ambas plantas a través de un diseño de bloques completamente al azar en un arreglo de 2\*4 (dosis lodo\*suelo), considerando tres repeticiones por tratamiento y utilizándose el equivalente a 2 kg de suelo seco (a 105°C) por maceta.

Se recibieron las muestras secas de tejido foliar y raíces de las plantas de ballica y trébol, separadas según el tipo de tratamiento y repetición. Fueron mezcladas, trituradas, disgregadas (en molino IKA-WERKE modelo A11basic, Germany) y homogenizada para obtener una muestra compuesta para cada tratamiento y su posterior digestión.

### **3.2 Caracterización general de los suelos y mezclas suelo-lodo.**

Tanto los suelos como el lodo fueron caracterizados a través de las determinaciones de pH (pH-H<sub>2</sub>O), capacidad de intercambio catiónico (CIC), contenido de materia orgánica y humedad (Sadzawka, 2000).

#### **Determinación de humedad.**

Se pesaron alrededor de 10 g de muestra y se secó en una estufa a 105°C hasta peso constante.

### **Determinación de pH**

El pH del suelo y lodo se midió potenciométricamente en el sobrenadante de una suspensión en una proporción de 1:2,5 (suelo:líquido) con un electrodo combinado de vidrio-calomelano. La fase líquida considerada fue H<sub>2</sub>O.

### **Determinación de la materia orgánica (MO).**

Se determinó por el método de Metson, que consiste en una combustión húmeda de la materia orgánica con una mezcla de dicromato de sodio en medio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Después de la reacción se determina por espectrofotometría el cromato reducido, en un espectrofotómetro Unicam UV-2 (UV-Visible), con celdas de 1 cm, a una longitud de onda de 600 nm (Sadzawka, 2000).

### **Determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC).**

Se determinó por saturación con acetato de sodio a pH 7,0 y el sodio adsorbido se intercambió por amonio. El sodio se determinó por emisión atómica en un fotómetro Jenway modelo PFP 7.



### **3.3 Determinación de Cu, Zn, Ni, Pb y Cr en las muestras de lodo, suelos y mezclas lodo/suelo**

#### **Metal total.**

Se pesó alrededor de 200 mg de muestra seca (suelo, lodo y mezcla suelo/lodo) en triplicado y se traspasaron a vasos para microondas, luego se agregó 4 mL de HNO<sub>3</sub>, 4 mL de HF y 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se mineralizaron por digestión en horno microondas Millestone 1200 mega, utilizando un programa de tres etapas: 5 min. a 250 W, 5 min. a 400 W y 10 min. a 500 W, luego se eliminaron los ácidos por evaporación, llegando casi a sequedad, se agregó HCl 1 M y se aforó a 10 mL, para posteriormente determinar su concentración por EAA con llama Perkin Elmer 1100B.

#### **Extracción secuencial.**

Fue seleccionada la metodología de Howard y Shu (1996) de seis etapas que incluye la adición del equivalente a 200 mg/L de NTA (ácido nitrilotriacético) a cada reactivo extractante, con el fin de evitar la readsorción y aumentar la selectividad.

Tabla 3. Método de extracción secuencial

Etapa	Solución Extractante	Tratamiento	Suelo : Solución
1 Metal soluble + intercambiable	MgCl <sub>2</sub> (1M), en NTA (200 mg/L)	Agitación por una hora a 20°C, centrifugar 30 min.	3:20
2 Metal unido a carbonato	NaOAc 1M/HOAc (pH 5), en NTA (200 mg/L)	Agitación por 5 horas a 20°C, centrifugar 30 min.	3:20
3 Metal asociado a MnOx	NH <sub>2</sub> OH.*HCl 0,1M /HNO <sub>3</sub> 0,01M en NTA (200 mg/L)	Agitación por 30 min. a 20°C, centrifugar 30 min.	3:20
4 Metal enlazado a MO	K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 0,1M en NTA (200 mg/L)	Agitación por 24 horas a 20°C, centrifugar 30 min.	3:20
5 Metal asociada a FeOx	NH <sub>2</sub> OH*HCl 1M + HOAc 25% (V/V) en NTA (200 mg/L)	4 horas en baño de agua a 96°C ± 3°C	3:20
6 Metal Residual	HNO <sub>3</sub> (6 mL) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (2 mL) HF (2 mL)	Secar al aire, pesar 200 mg, digerir en horno microonda (determinar humedad)	1:50 llevar a 10 mL.

En un tubo de centrifuga 50 mL se pesó exactamente (en triplicado) alrededor de 3 g. de muestra (suelo y mezcla suelo/lodo), previamente molida en un mortero de ágata y tamizada utilizando un tamiz plástico de 2 mm de abertura, se agregó el reactivo correspondiente a la etapa, luego se agitó el tiempo indicado y se centrifugó, de esta manera se separó el líquido sobrenadante (se guardó en recipientes de plástico, para medir por EAA con llama) y se continuó con la siguiente etapa. Posteriormente a la separación se procedió a pesar el tubo de centrifuga, para corregir volúmenes y cantidad del metal que ha quedado de la etapa anterior. No se efectuó lavado entre las etapas, pues se comprobó que los resultados son similares, sin embargo, podría producirse con éste una mayor pérdida de suelo.

### **3.4 Determinación de metal total en plantas.**

Se tomaron alrededor de 200 mg de muestra de raíz y 500 mg de tejido foliar (en triplicado), las cuales se mineralizaron por digestión en horno microondas Millestone 1200 mega, con una mezcla de 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 4 mL de HNO<sub>3</sub>. Para la digestión se utilizó el siguiente programa de 5 etapas: 1 min. a 250 W, 1 min. a 0 W, 5 min. 250 W, 5 min. a 400 W y 5 min. a 650 W, más un minuto de ventilación. La solución resultante es llevada a un volumen final de 20 mL con agua Milli-Q. Todos los metales fueron determinados por Espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente (ICP-Masa Fison's UG Plasmaquad II).

### **3.5 Análisis estadístico.**

Los resultados obtenidos se trataron estadísticamente a través de pruebas de análisis de varianza y correlación simple, las cuales fueron realizadas con el programa Statgraphics.

## **4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

#### 4.1 Caracterización de los suelos y lodo

En la tabla 4.1 se muestran algunas características generales de los suelos control y enmendados con 30 ton ha<sup>-1</sup> de lodo. Los suelos en estudio son ácidos según los valores de pH encontrados y presentan un contenido de materia orgánica (MO) cercano al 2%, el cual es característico de suelos de la zona central.

Tabla 4.1 Características generales de los suelos control y enmendados con 30 ton ha<sup>-1</sup> de lodo.

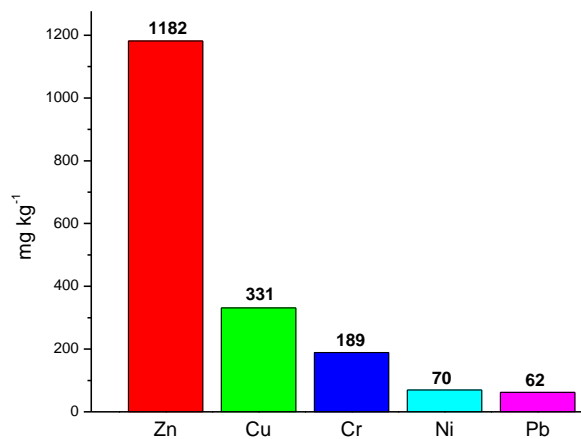
<b>Análisis</b>	<b>Método</b>	<b>Unidad</b>	<b>Dosis lodo (ton ha<sup>-1</sup>)</b>	<b>AP</b>	<b>EB</b>	<b>LG</b>	<b>LQ</b>
<b>C orgánico</b>	Digestión ácida	%	0	1,3	1,3	1,2	1,2
			30	1,6	1,7	1,4	1,5
<b>MO</b>	Digestión ácida	%	0	2,3	2,2	2,1	2,2
			30	2,7	2,9	2,3	2,5
<b>pH (pH- H<sub>2</sub>O)</b>	H <sub>2</sub> O 1:2,5		0	6,3	5,9	5,5	5,7
			30	6,6	6,2	5,7	6,2
<b>CIC</b>	Saturación con NaOAc 1 mol/L a pH 7.0	cmol kg <sup>-1</sup>	0	19	16	11	10
			30	19	17	13	10

Se observa que los suelos de orden Inceptisol (AP, EB) presentan valores de pH, MO y CIC levemente mayores a aquellos suelos de orden Alfisol (LG, LQ). Cuando los suelos fueron enmendados con lodo, tal como se esperaba, estos mismos parámetros presentaron un leve incremento, debido al aporte de sales y materia orgánica contenidas en el lodo (tabla 4.2).

Tabla 4.2 Características generales del lodo

Análisis	Método	Unidad	Medida
<b>C orgánico</b>	Digestión ácida	%	29
<b>MO</b>	Digestión ácida	%	50
pH (pH-H <sub>2</sub> O)	H <sub>2</sub> O 1:2,5		6,7
<b>CIC</b>	Saturación con NaOAc 1 mol/L a pH 7.0	cmol kg <sup>-1</sup>	58

Figura 4.1 Contenido total de metales pesados en el lodo.

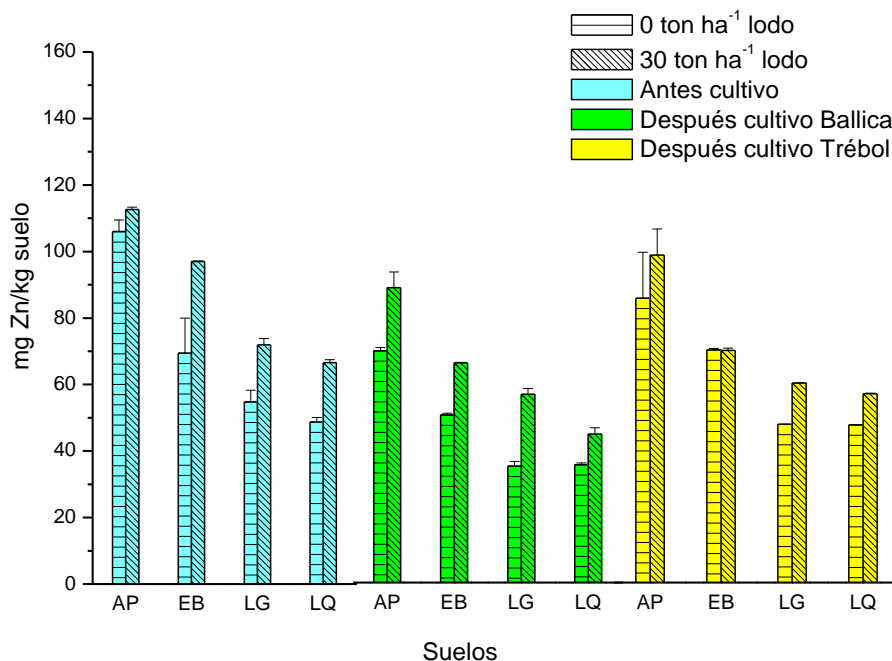


## 4.2 Efecto de la aplicación de lodo y el cultivo sobre la distribución de las formas químicas de Zn, Cu, Cr, Ni y Pb.

### 4.2.1 CINC

En la Figura 4.2 se muestran los resultados del contenido total de Zn en los suelos antes y después del cultivo con ballica y trébol.

Figura 4.2 Contenido total de Zn en los suelos AP, EB, LG, LQ control y acondicionados con 30 ton ha<sup>-1</sup> de lodo, antes y después del cultivo con Ballica y Trébol.

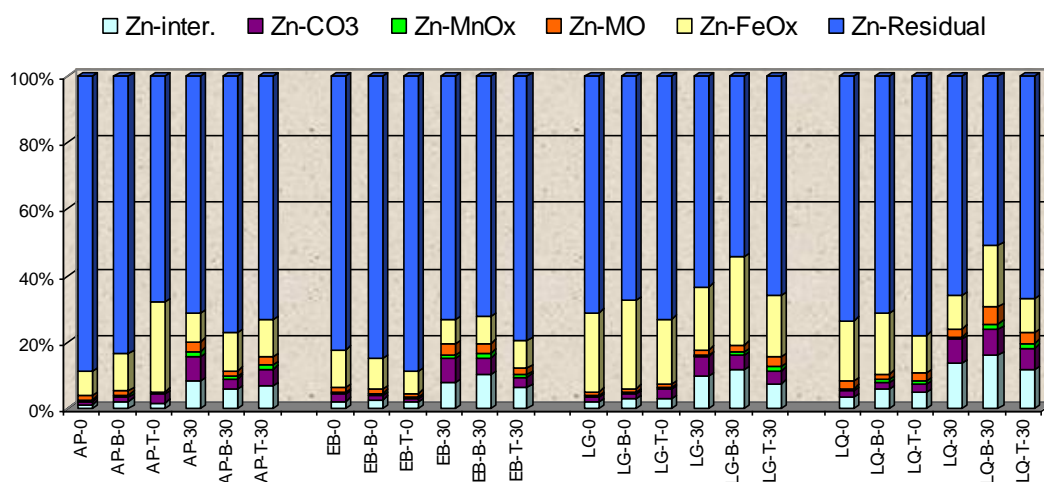


Se puede observar que la mayor concentración de Zn la presentó el suelo AP seguido por EB, luego LG y LQ, donde estos dos últimos presentan una leve diferencia. El contenido de Zn en todos los suelos no superó el límite máximo que ha impuesto INN (175 mg kg<sup>-1</sup>) para suelos antes de la aplicación de un lodo.

Se encontró que la incorporación de lodo en el suelo causó un incremento, aunque no estadísticamente significativo (Tabla 4.3), del contenido total de este elemento en todos los suelos antes y después del cultivo con ballica y trébol. Este efecto puede ser debido al aporte del lodo ya que posee un alto contenido de Zn (Figura 4.1).

También es posible observar el efecto del cultivo con ballica sobre la concentración de este metal en el suelo, la cual se vio disminuida principalmente en aquellos suelos enmendados con lodo, cuya posible causa sería la absorción de este metal por parte de la planta. Sin embargo, según la tabla 4.3, esta disminución de la concentración del metal no fue estadísticamente significativa.

Figura 4.3 Extracción secuencial de Zn en los suelos AP, EB, LG, LQ control y acondicionados con 30 ton ha<sup>-1</sup> de lodo, antes y después del cultivo con Ballica (B) y Trébol (T).





En la Figura 4.3, se observa que las formas químicas predominantes de Zn fueron la asociada a FeOx y residual, cuyas formas corresponden a las más inertes. Por otra parte, la forma química de Zn que menos predominó es la de este metal asociado a MnOx, la que se vio incrementada en los suelos AP, EB y LQ con la aplicación de lodo. Este efecto del lodo también se encontró para las fracciones intercambiable, unido a carbonato y a MO, cuyo aumento al agregar lodo es estadísticamente significativo, según lo muestra la Tabla 4.3, siendo los suelos no cultivados enmendados con lodo, los que presentaron la mayor concentración de Zn en estas cuatro primeras fracciones. No así para las dos últimas, las cuales no se vieron afectadas por la aplicación de lodo (Tabla 4.3). Esto demuestra, que las cuatro primeras fracciones son las potencialmente móviles. El aumento de estas fracciones al agregar lodo fue mayor para los suelos LG y LQ, los cuales presentan el menor valor de pH entre los suelos. Estos resultados confirman lo obtenido anteriormente por Planquart y col. (1999), en relación a que la movilidad y disponibilidad de Zn aumenta al disminuir el pH del suelo.

No se encontró un efecto del cultivo con ballica y trébol sobre la distribución de Zn en aquellos suelos sin lodo. No así para los suelos enmendados con lodo, los cuales presentaron una disminución estadísticamente significativa de las dos primeras fracciones después del cultivo con trébol y las tres primeras fracciones en suelos después del cultivo con ballica. Este efecto puede ser causado por la absorción de Zn por las plantas, ya que fue encontrado en éstas en altas concentraciones.

Tabla 4.3 Influencia de la aplicación de lodo y el cultivo con ballica (B) y trébol (T) sobre la concentración de Zn en los suelos.

Tratamiento	Concentración mg/kg						
	Zn-Interc.	Zn-CO <sub>3</sub>	Zn-MnOx	Zn-MO	Zn-FeOx	Zn Residual	Zn Total
AC-0 (+)	1,42a*	1,07a	0,36a	0,98a	9,58a	56,7ab	69,8ab
AC-30	8,36b	6,21b	0,87b	2,32b	9,31a	60,9b	87,0b
DC-B-0	1,53a	0,67a	0,33a	0,63a	7,08a	38,0a	47,5a
DC-B-30	6,40c	2,96c	0,75b	1,70c	9,48a	42,2ab	64,2ab
AC-0 (+)	1,42a	1,07a	0,36a	0,98a	9,58a	56,7a	69,8a
AC-30	8,36b	6,21b	0,87b	2,32b	9,31a	60,9a	87,0a
DC-T-0	1,89a	1,11a	0,41a	0,91a	7,09a	58,3a	62,5a
DC-T-30	6,31c	3,68c	0,88b	2,11b	9,30a	57,6a	71,2a

(+) AC y DC indican antes y después del cultivo, respectivamente. 0 y 30 indican 0 y 30 ton lodo ha<sup>-1</sup>, respectivamente.

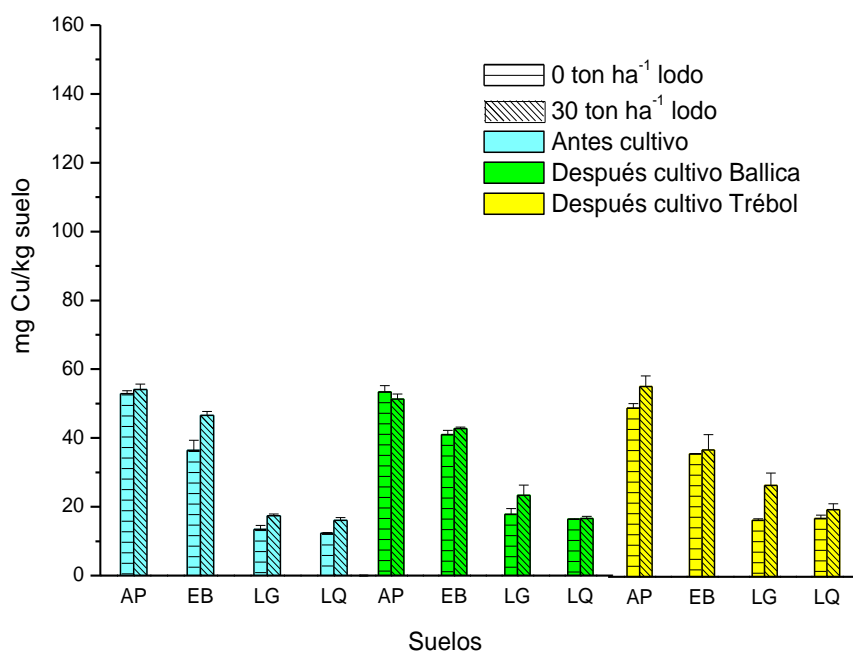
\* Medias (n=12) en la misma columna y tratamiento seguidos por la misma letra no presentan diferencia estadísticamente significativa para P<0.05 de acuerdo a la prueba de rango múltiple LSD.

## 4.2.2 COBRE

De acuerdo a la Figura 4.4, el Cu presentó un comportamiento similar al de Zn, ya que la concentración de Cu siguió el orden AP > EB > LG > LQ. El contenido de Cu en todos los suelos no superó el límite máximo que ha impuesto INN (75 mg kg<sup>-1</sup>) para suelos antes de la aplicación de un lodo.

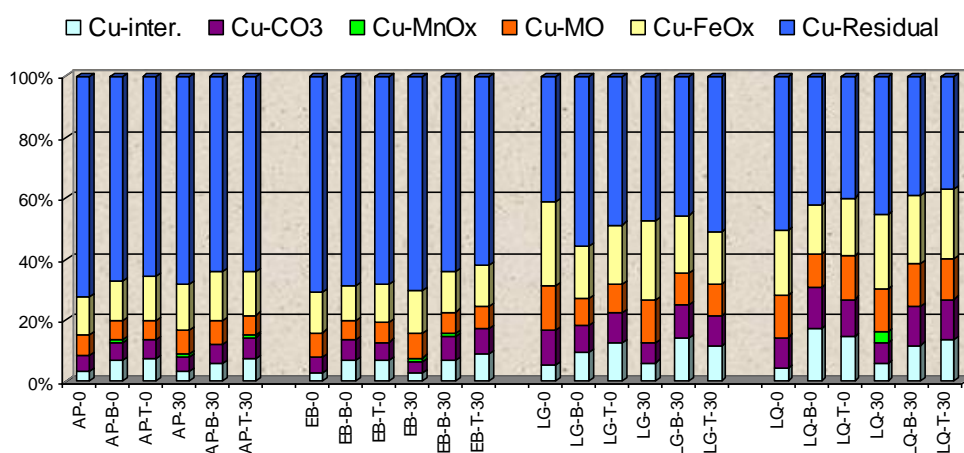
Se encontró que la incorporación de lodo al suelo no generó un incremento estadísticamente significativo del contenido total de este elemento en los suelos antes y después del cultivo con ballica y trébol (Tabla 4.4). También es posible observar que el cultivo no afectó la concentración de este metal en el suelo, lo cual hace suponer que las plantas no presentarían una absorción importante de este metal.

Figura 4.4 Contenido total de Cu en los suelos AP, EB, LG, LQ control y acondicionados con 30 ton ha<sup>-1</sup> de lodo, antes y después del cultivo con Ballica y Trébol.



En la Figura 4.5, se observa que el Cu se encontró mayoritariamente en la fracción residual, siendo en los suelos AP y EB donde más predomina esta fracción. Sin embargo, al contrario del Zn, el Cu presentó un mayor contenido en las formas unida a carbonato y a MO, siendo éstas mayores en los suelos LG y LQ.

Figura 4.5 Extracción secuencial de Cu en los suelos AP, EB, LG, LQ control y acondicionados con 30 ton ha<sup>-1</sup> de lodo, antes y después del cultivo con Ballica (B) y Trébol (T).



Cabe destacar la poca afinidad del Cu con los óxidos de manganeso, ya que en la mayoría de los suelos esta forma química no fue detectada.

La aplicación de lodo afectó la concentración de Cu enlazado a la MO y a FeOx, observándose un aumento estadísticamente significativo de éstas en los suelos antes del cultivo (Tabla 4.4). Para los suelos cultivados, la concentración de Cu intercambiable y unido a carbonato se vio aumentada con la aplicación de lodo, sólo en aquellos suelos cultivados con trébol.

El cultivo con trébol y ballica influyó sólo en las dos primeras fracciones que son las formas más lábiles, las cuales se vieron incrementadas en los suelos cultivados con ambas especies.

Tabla 4.4 Influencia de la aplicación de lodo y el cultivo con ballica (B) y trébol (T) sobre la concentración de Cu en los suelos.

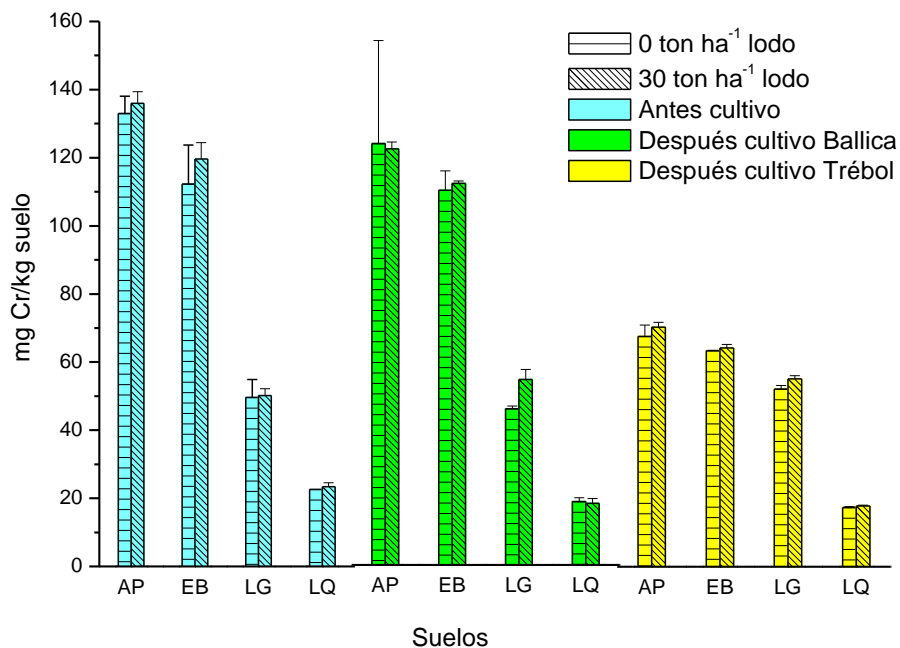
Tratamiento	Concentración mg/kg						
	Cu-Interc.	Cu-CO <sub>3</sub>	Cu-MnOx	Cu-MO	Cu-FeOx	Cu Residual	Cu Total
AC-0 (+)	0,92a*	1,78a	nd	2,40a	4,22a	17,8a	28,8a
AC-30	1,23a	1,61a	0,41a	3,07b	5,67b	20,4a	33,5a
DC-B-0	2,81b	2,38b	0,14b	2,29a	4,34ab	20,1a	32,0a
DC-B-30	2,83b	2,78b	0,16b	2,91ab	5,54ab	19,5a	33,5a
AC-0 (+)	0,92a	1,78ab	nd	2,40a	4,22a	17,8a	28,8a
AC-30	1,23a	1,61a	0,41a	3,07b	5,67b	20,4a	33,5a
DC-T-0	2,67b	2,26b	nd	2,36a	4,51ab	17,9a	29,5a
DC-T-30	3,17c	2,93c	0,13a	2,81ab	5,23ab	19,2a	34,2a

(+) AC y DC indican antes y después del cultivo, respectivamente. 0 y 30 indican 0 y 30 ton lodo ha<sup>-1</sup>, respectivamente. nd: no detectado. \* Medias (n=12) en la misma columna y tratamiento seguidos por la misma letra no presentan diferencia estadísticamente significativa para P<0.05 de acuerdo a la prueba de rango múltiple LSD.

Es importante observar que para Cu y Zn, las formas que podrían ser fácilmente disponibles (fracción intercambiable y unido a carbonato), constituyen alrededor de 20% y 15% del total extraído respectivamente, lo cual indicaría que dichos metales en las fracciones mencionadas tienen una alta probabilidad de ser absorbidos por las plantas, entrando así a la cadena trófica lo cual constituiría un riesgo para la salud humana (Ahumada y col., 1999).

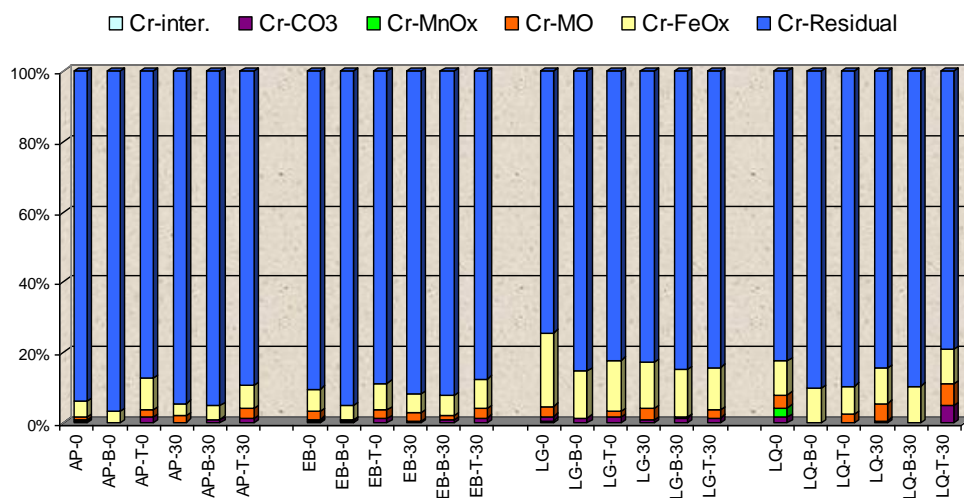
### 4.2.3 CROMO

Figura 4.6 Contenido total de Cr en los suelos AP, EB, LG, LQ control y acondicionados con 30 ton ha<sup>-1</sup> de lodo, antes y después del cultivo con Ballica y Trébol.



La Figura 4.6 muestra que este metal estuvo presente en una alta concentración en los suelos antes del cultivo, principalmente AP y EB. La concentración de Cr siguió el orden AP > EB > LG > LQ antes y después del cultivo. No hubo un efecto estadísticamente significativo de la aplicación de lodo y del cultivo sobre el contenido total de este metal en los suelos (Tabla 4.5).

Figura 4.7 Extracción secuencial de Cr en los suelos AP, EB, LG, LQ control y acondicionados con 30 ton ha<sup>-1</sup> de lodo, antes y después del cultivo con Ballica (B) y Trébol (T).



En la Figura 4.7 se observa que la fracción predominante fue la residual. Las otras fracciones se encontraron en pequeña proporción, indicando que la mayor parte del metal podría estar asociado a los silicatos o en formas que no pueden ser identificadas con esta metodología de extracción. La pequeña cantidad de Cr que pudo ser extraída desde los suelos está asociada principalmente con FeOx y en menor proporción con la materia orgánica. Es importante mencionar que no se encontró Cr intercambiable y asociado a MnOx a excepción del suelo LQ sin lodo.

Según la Tabla 4.5 la aplicación de lodo originó un aumento estadísticamente significativo en el metal enlazado a la MO en aquellos suelos no cultivados. Para los suelos cultivados con trébol se encontró un aumento estadísticamente significativo del metal unido a carbonato al agregar lodo. El cultivo con ballica indujo a una disminución estadísticamente significativa del metal enlazado a MO en los suelos control.

Tabla 4.5 Influencia de la aplicación de lodo y el cultivo con ballica (B) y trébol (T) sobre la concentración de Cr en los suelos.

Tratamiento	Concentración mg/kg						
	Cr-Interc.	Cr-CO <sub>3</sub>	Cr-MnOx	Cr-MO	Cr-FeOx	Cr Residual	Cr Total
AC-0 (+)	0,31*	0,52a	0,17	1,50a	6,14a	69,2a	79,4a
AC-30	nd	0,27b	nd	2,03b	4,97a	73,7a	82,3a
DC-B-0	nd	0,39ab	nd	0,08c	4,60a	77,2a	83,2a
DC-B-30	nd	0,61a	nd	0,37c	4,80a	64,6a	67,7a
AC-0 (+)	0,31	0,52a	0,17	1,50a	6,14a	69,2a	79,4a
AC-30	nd	0,27b	nd	2,03b	4,97a	73,7a	82,3a
DC-T-0	nd	0,64a	nd	1,01a	4,69a	41,5a	48,7a
DC-T-30	nd	0,87c	nd	1,55ab	4,82a	45,8a	51,2a

(+) AC y DC indican antes y después del cultivo, respectivamente. 0 y 30 indican 0 y 30 ton lodo ha<sup>-1</sup>, respectivamente. nd: no detectado. \* Medias (n=12) en la misma columna y tratamiento seguidos por la misma letra no presentan diferencia estadísticamente significativa para P<0.05 de acuerdo a la prueba de rango múltiple LSD.

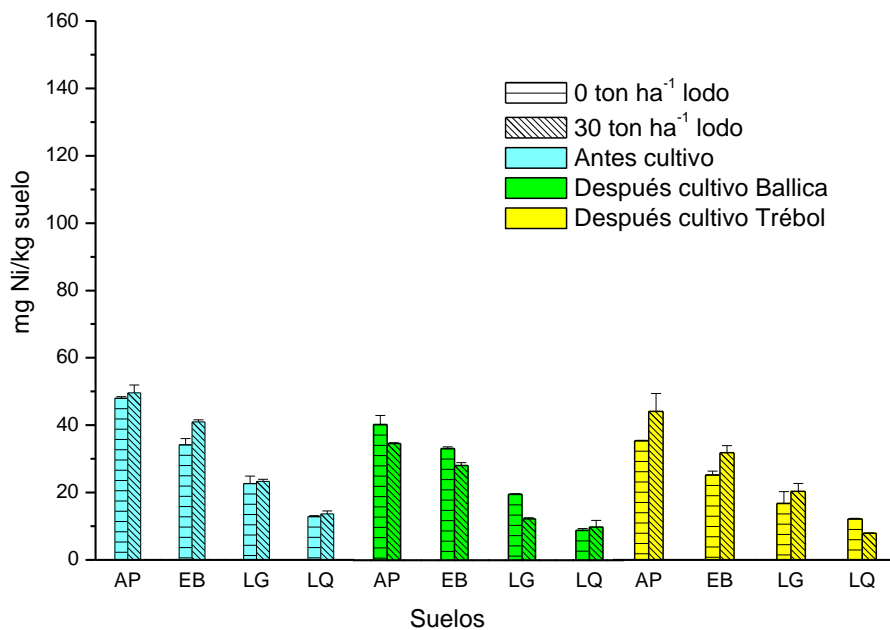


#### 4.2.4 NIQUEL

La Figura 4.8 muestra que el Ni estuvo presente en pequeña concentración en el suelo con respecto a Zn y Cr, los cuales presentaron las más altas concentraciones. En los suelos antes y después del cultivo se encontró que este metal siguió un orden de concentración AP > EB > LG > LQ.

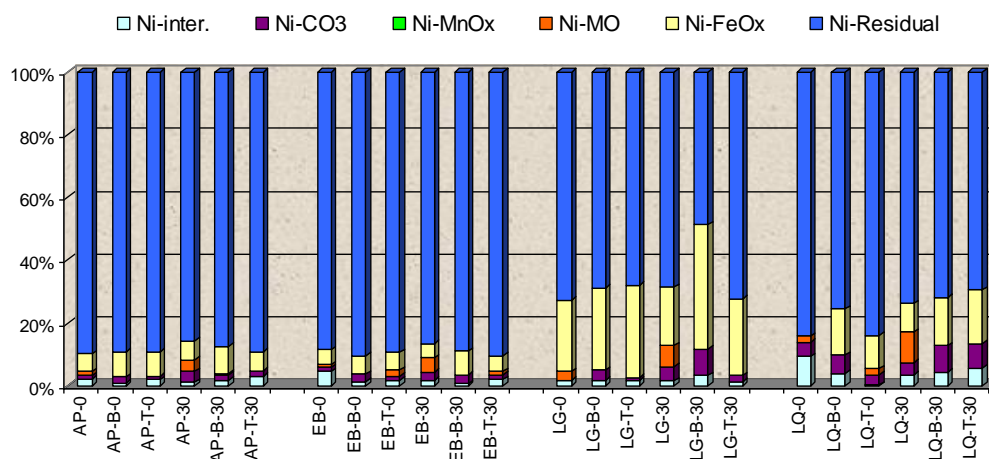
No hubo un efecto estadísticamente significativo de la aplicación de lodo y el cultivo sobre el contenido total de Ni (Tabla 4.6).

Figura 4.8 Contenido total de Ni en los suelos AP, EB, LG, LQ control y acondicionados con 30 ton ha<sup>-1</sup> de lodo, antes y después del cultivo con Ballica y Trébol.



La Figura 4.9 muestra que la fracción predominante fue la residual. El Ni se encuentra distribuido en todas las formas químicas a excepción de la asociada a MnOx. Es posible observar una importante cantidad del metal asociado a FeOx presente en LG, la cual superó a los demás suelos. Esta distribución que presenta el Ni demuestra que este metal es menos móvil que el Cu, cuyo comportamiento también fue encontrado en estudios realizados por Adamo y col. (1996). La concentración de Ni unido a carbonato fue mayor en el suelo LQ.

Figura 4.9 Extracción secuencial de Ni en los suelos AP, EB, LG, LQ control y acondicionados con 30 ton ha<sup>-1</sup> de lodo, antes y después del cultivo con Ballica (B) y Trébol (T).



La Tabla 4.6 muestra que la aplicación de lodo condujo a un aumento estadísticamente significativo del metal unido a carbonato y enlazado a la MO para los suelos antes del cultivo y del metal intercambiable para los suelos cultivados con trébol.

El cultivo con ballica originó una disminución estadísticamente significativa del metal intercambiable y a un aumento del metal unido a carbonato para los suelos control. En los suelos enmendados con lodo, este cultivo generó una disminución estadísticamente significativa del metal enlazado a la MO.

El cultivo con trébol indujo a una disminución estadísticamente significativa del metal intercambiable y enlazada a MO en los suelos control; y del metal unido a carbonato y enlazado a la MO en los suelos enmendados con lodo.

Tabla 4.6 Influencia de la aplicación de lodo y el cultivo con ballica (B) y trébol (T) sobre la concentración de Ni en los suelos.

Tratamiento	Concentración mg/kg						
	Ni-Interc.	Ni-CO <sub>3</sub>	Ni-MnOx	Ni-MO	Ni-FeOx	Ni Residual	Ni Total
AC-0 (+)	1,03a*	0,36a	nd	0,42a	2,29a	24,1a	29,4a
AC-30	0,57b	1,12b	nd	1,66b	2,71a	26,2a	31,9a
DC-B-0	0,39b	0,66c	nd	nd	2,80a	21,3a	25,5a
DC-B-30	0,43b	0,84bc	nd	0,03c	2,97a	17,6a	21,2a
AC-0 (+)	1,03a	0,36a	nd	0,42a	2,29a	24,1a	29,4a
AC-30	0,57bc	1,12b	nd	1,66b	2,71a	26,2a	31,9a
DC-T-0	0,33c	0,31a	nd	0,19c	2,67a	19,5a	22,2a
DC-T-30	1,03ab	0,57a	nd	0,10c	2,80a	23,2a	26,1a

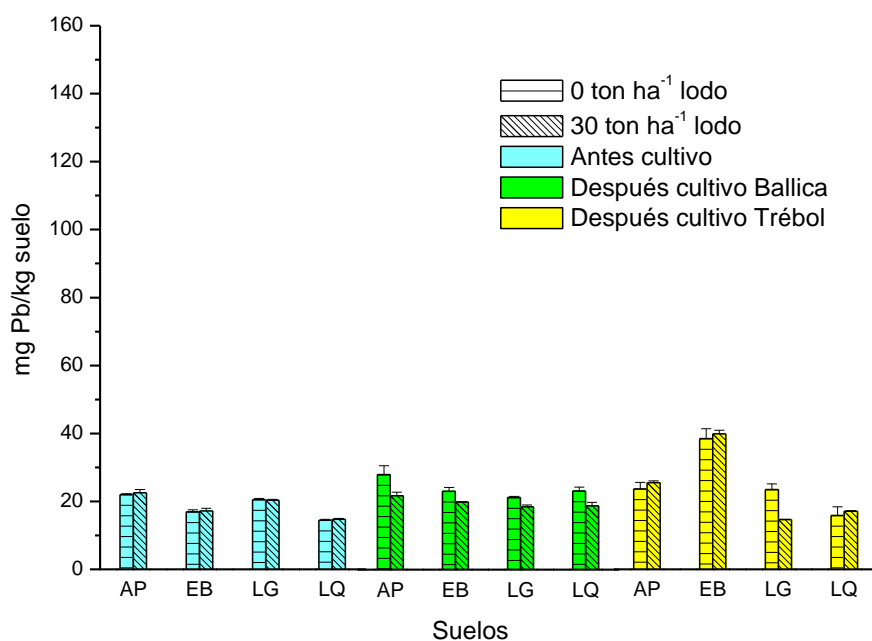
(+) AC y DC indican antes y después del cultivo, respectivamente. 0 y 30 indican 0 y 30 ton ha<sup>-1</sup> de lodo, respectivamente. nd: no detectado. \* Medias (n=12) en la misma columna y tratamiento seguidos por la misma letra no presentan diferencia estadísticamente significativa para P<0.05 de acuerdo a la prueba de rango múltiple LSD.

#### 4.2.5 PLOMO

El contenido de Pb en todos los suelos (Figura 4.10) no superó el límite máximo que ha impuesto INN ( $50 \text{ mg kg}^{-1}$ ) para suelos antes de la aplicación de un lodo.

Según la Tabla 4.7, no hubo un efecto de la aplicación de lodo y el cultivo sobre el contenido total de Pb en suelos antes y después del cultivo.

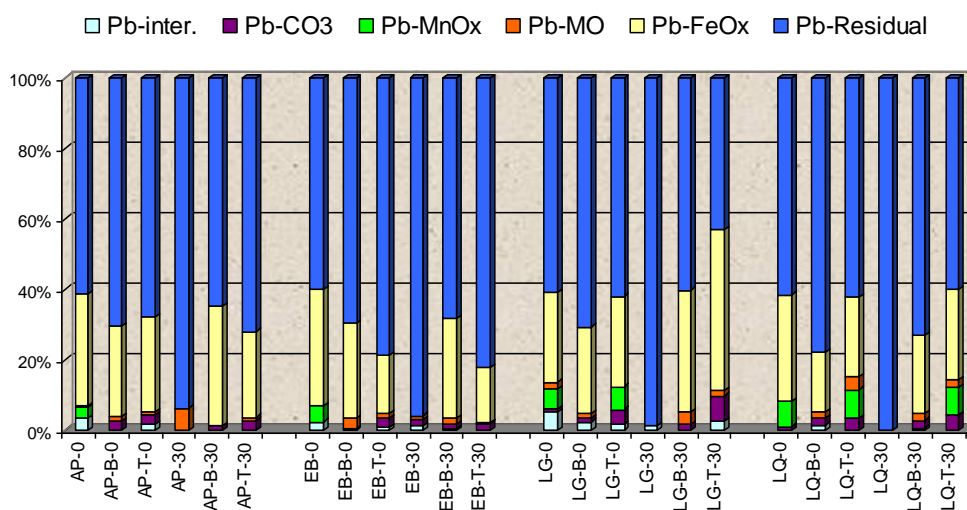
Figura 4.10 Contenido total de Pb en los suelos AP, EB, LG, LQ control y acondicionados con  $30 \text{ ton ha}^{-1}$  de lodo, antes y después del cultivo con Ballica y Trébol.



La Figura 4.11 muestra que predominó la fracción de Pb residual y asociado a FeOx. Esta última fracción constituye alrededor de un 30% del Pb total en la mayoría de los suelos. Esta fracción podría ser la reserva de este metal que sería liberado por un cambio en el potencial redox lo cual aumentaría la disponibilidad de este metal (Ahumada & Schalscha, 1993). Es posible observar principalmente en los suelos LG y LQ que el Pb se encontró en una

concentración importante asociado a MnOx, en comparación a Cu y Zn, en los cuales esta forma casi no fue detectada. Esta afinidad del Pb por los MnOx también fue encontrada por Howard & Shu (1996). Las fracciones menos predominantes fueron la intercambiable y la enlazada a la materia orgánica.

Figura 4.11 Extracción secuencial de Pb en los suelos AP, EB, LG, LQ control y acondicionados con 30 ton ha<sup>-1</sup> de lodo, antes y después del cultivo con Ballica (B) y Trébol (T).



Según la Tabla 4.7 el efecto de la aplicación de lodo originó un aumento estadísticamente significativo del contenido de Pb residual en suelos antes del cultivo. No hubo un efecto estadísticamente significativo de la aplicación lodo sobre el contenido Pb en los suelos cultivados.

Tabla 4.7 Influencia de la aplicación de lodo y el cultivo con ballica (B) y trébol (T) sobre la concentración de Pb en los suelos.

Tratamiento	Concentración mg/kg						
	Pb-Interc.	Pb-CO <sub>3</sub>	Pb-MnOx	Pb-MO	Pb-FeOx	Pb Residual	Pb Total
AC-0 (+)	0,62a*	0,09a	0,99	0,14a	5,71a	11,8a	18,5a
AC-30	0,14b	0,09a	nd	0,37a	nd	18,6b	18,7a
DC-B-0	0,23b	0,37b	nd	0,43a	5,59a	17,1b	23,7b
DC-B-30	0,06b	0,34b	nd	0,34a	5,85a	13,1a	19,7ab
AC-0 (+)	0,62a	0,09a	0,99a	0,14a	5,71a	11,8a	18,5a
AC-30	0,14b	0,09a	nd	0,37a	nd	18,6b	18,7a
DC-T-0	0,27b	0,75b	0,70ab	0,25a	5,40a	16,8ab	25,2a
DC-T-30	0,10b	0,81b	0,34b	0,22a	5,77a	16,5ab	24,2a

(+) AC y DC indican antes y después del cultivo, respectivamente. 0 y 30 indican 0 y 30 ton ha<sup>-1</sup> de lodo, respectivamente. nd: no detectado. \* Medias (n=12) en la misma columna y tratamiento seguidos por la misma letra no presentan diferencia estadísticamente significativa para P<0.05 de acuerdo a la prueba de rango múltiple LSD.

El efecto del cultivo con ballica condujo a una disminución estadísticamente significativa del Pb intercambiable en aquellos suelos sin lodo. Este cultivo para suelos enmendados con lodo produjo una disminución estadísticamente significativa del Pb residual. El cultivo con trébol en suelos sin lodo causó una disminución estadísticamente significativa sólo para el Pb intercambiable.

### **4.3 Influencia del cultivo y la aplicación de lodo sobre la movilidad de Zn, Cu, Cr, Ni y Pb**

La movilidad de los metales pesados en suelos puede ser analizada sobre la base del contenido absoluto y relativo de las formas lábiles en que se encuentra el metal en el suelo. El índice relativo de movilidad del metal fue calculado como un factor de movilidad (FM) (Narwal, 1999), el cual es igual a la razón entre la suma de las fracciones lábiles (metal intercambiable y unido a carbonato) y la suma de todas las fracciones, cuyo resultado es multiplicado por 100 para expresar el valor como porcentaje.

La Tabla 4.8 muestra en forma general que los metales presentaron un FM según el orden  $Cu > Zn > Ni > Pb > Cr$ . Este último presentó un FM no mas alto que un 5,1%, lo cual indica una alta estabilidad de este metal en los suelos, pese a la alta concentración que se encontró en ellos. Por el contrario, se encontraron valores altos de FM en Cu y Zn, llegando a 31% y 24%, respectivamente. Los altos valores de FM de estos metales han sido interpretados como síntomas de labilidad y biodisponibilidad relativamente altas de estos metales en los suelos (Ma & Rao, 1997).

Tabla 4.8 Factor de movilidad para los metales pesados encontrados en suelos control (0) y enmendados con 30 ton ha<sup>-1</sup> de lodo (30), antes (AC) y después (DC) del cultivo con ballica (B) y trébol (T).

Suelo	Tratamiento	Factor de movilidad (%)				
		Zn	Cu	Cr	Ni	Pb
AP	AC-0	2,3	8,3	0,7	3,4	3,7
	AC-30	16	7,9	0,2	4,7	0
	DC-B-0	3,3	13	0	3,0	2,7
	DC-B-30	9,0	12	0,7	3,4	1,4
	DC-T-0	2,7	14	1,6	3,1	4,2
	DC-T-30	12	14	1,2	4,9	2,9
EB	AC-0	4,3	8,1	1,1	5,9	2,5
	AC-30	15	6,5	0,3	4,5	3,2
	DC-B-0	4,1	13	0,6	3,8	0,5
	DC-B-30	15	15	0,9	3,4	2,1
	DC-T-0	3,0	13	1,1	3,0	3,5
	DC-T-30	9,4	18	1,3	3,4	1,9
LG	AC-0	3,6	17	1,8	1,8	6,0
	AC-30	16	13	0,8	6,1	1,5
	DC-B-0	4,4	19	1,7	5,1	3,5
	DC-B-30	16	26	1,4	12	1,6
	DC-T-0	5,8	22	1,6	2,3	5,7
	DC-T-30	11	22	1,4	3,3	9,9
LQ	AC-0	5,4	14	1,6	14	1,2



<b>AC-30</b>	21	13	0,6	7,4	0
<b>DC-B-0</b>	7,7	31	0	8,9	3,6
<b>DC-B-30</b>	24	25	0	12	2,7
<b>DC-T-0</b>	7,2	27	0	3,4	3,7
<b>DC-T-30</b>	18	27	5,1	13	4,2

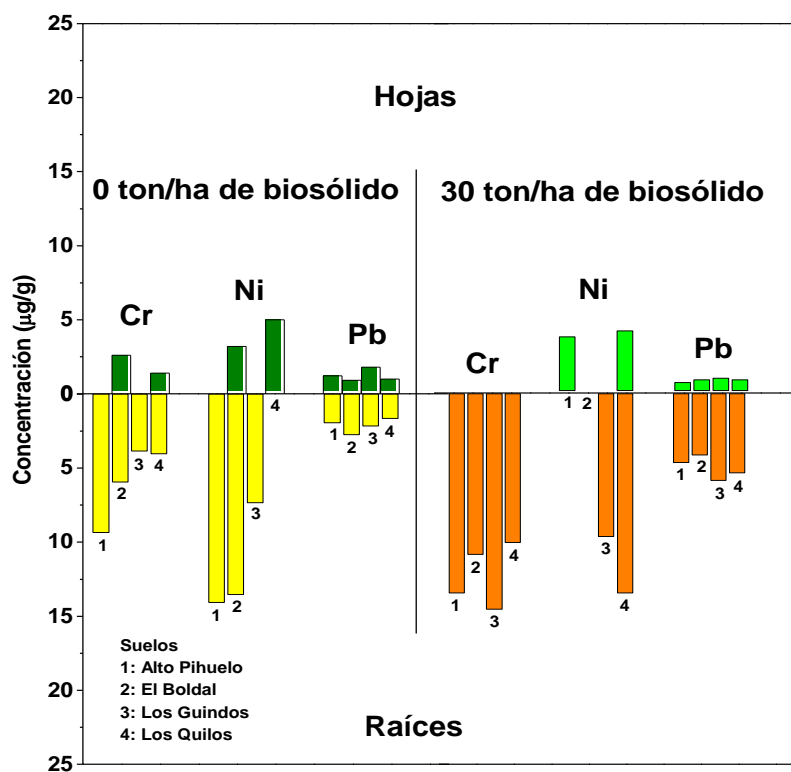
La aplicación de lodo tuvo una influencia más importante sobre el Zn, con respecto a los otros metales, con el cual se produjo un aumento de los FM en todos los suelos antes y después del cultivo con ballica y trébol, siendo LG y LQ los suelos que presentaron el mayor aumento. Este efecto se puede deber a que estos suelos presentan un menor valor de pH con respecto a los otros, lo que conduciría a un aumento de la movilidad de Zn (Anderson & Christensen, 1988). Pese a los altos valores de FM encontrados para el Cu, la movilidad de este metal casi no se vio afectada con la aplicación de lodo ya que solo se produjeron leves aumentos de los FM en el suelo EB cultivado con trébol y en LG cultivado con ballica. Con respecto a los otros metales Ni fue el que se vio más afectado por la aplicación de lodo, aumentando los FM en la mayoría de los suelos. La aplicación de lodo no afectó la movilidad de Pb en la mayoría de los suelos. La movilidad del Cr no se vio afectada con la aplicación de lodo, confirmando la alta estabilidad de este metal en el suelo.

El cultivo con ballica y trébol influyó predominantemente en el Cu, donde los valores de FM de este último aumentaron principalmente con el cultivo de trébol, destacando el suelo LQ donde el FM aumentó el doble. Este efecto del cultivo sobre la movilidad del Cu puede deberse al ambiente rizosférico que puede cambiar localmente las propiedades del suelo, produciendo una disminución del pH, lo que conlleva a un aumento de la solubilidad del metal y por ende a un aumento de la movilidad de éste (Alloway, 1990).

**4.4 Zn, Cu, Cr, Ni y Pb en las hojas y raíces de plantas de Ballica y Trébol, obtenidas de suelos control y enmendados con 30 ton ha<sup>-1</sup> de lodo.**

**4.4.1 Ballica**

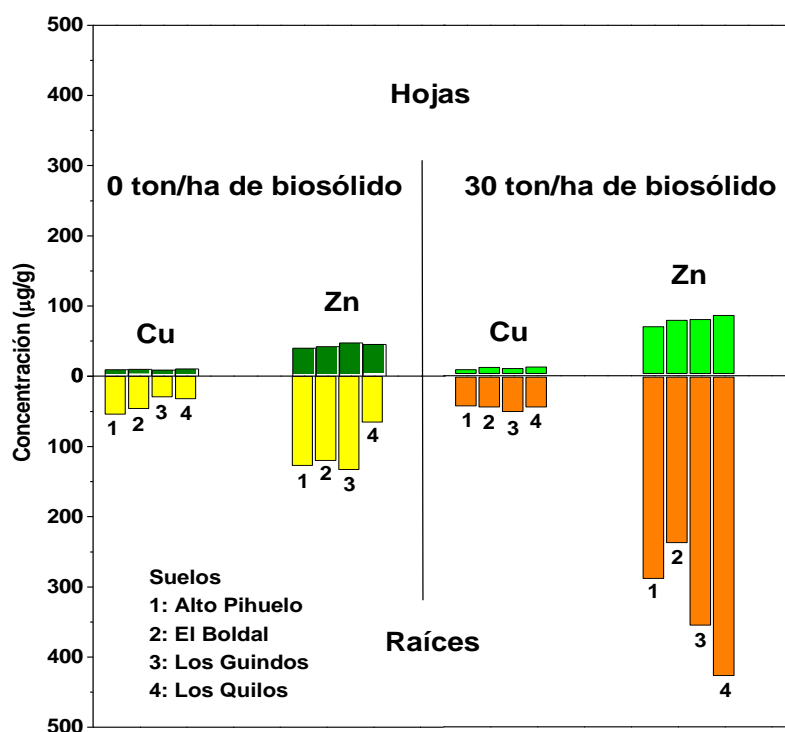
Figura 4.12 Contenido de Cr, Ni y Pb total en las hojas y raíces de Ballica cultivada en suelos control y enmendados con 30 ton ha<sup>-1</sup> de lodo.



De los metales en estudio, Pb fue el metal que se encontró en menor concentración en esta planta cultivada en suelos control y enmendados con lodo (Figura 4.12), concentrándose principalmente en la raíz. Este mismo comportamiento presentó Cr, aunque la concentración de éste en la raíz fue mayor que la encontrada para Pb. Niquel también se encontró en baja

concentración en la planta, siendo la raíz la que contiene la mayor parte de este metal. La aplicación de lodo produjo un leve aumento de la concentración de Cr y Pb en la raíz de la planta.

Figura 4.13 Contenido de Cu y Zn total en las hojas y raíces de Ballica cultivada en suelos control y enmendados con 30 ton ha<sup>-1</sup> de lodo.



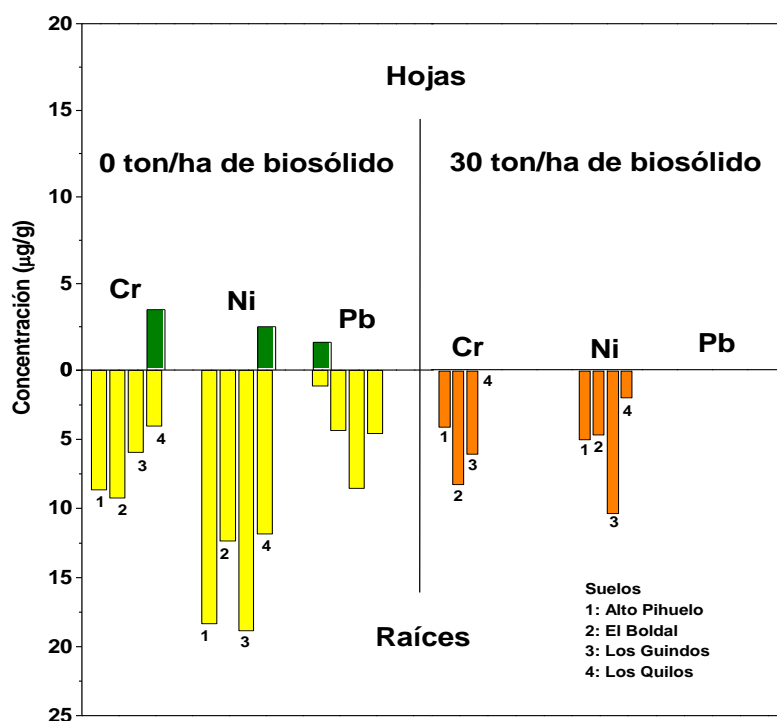
Cobre estuvo presente en mayor concentración en la planta, con respecto a los metales ya mencionados (Figura 4.13). Este metal se acumuló principalmente en el tejido de la raíz, siendo esta acumulación tres veces mayor que en las hojas. Resultados similares obtuvieron Qian y col. (1996) en un estudio de trigo donde el Cu se acumulaba principalmente en las raíces.

Con respecto al Zn, este es el metal que se encontró en mayor concentración en la planta, principalmente en la raíz de la ballica (Figura 4.13).

Si se analiza el efecto de la aplicación de lodo en los suelos cultivados con ballica, se puede decir que el Zn fue el único metal que sufrió una variación importante, donde la concentración de este metal aumentó principalmente en la raíz con la aplicación de 30 ton ha<sup>-1</sup> de lodo a los suelos.

#### 4.4.2 Trébol

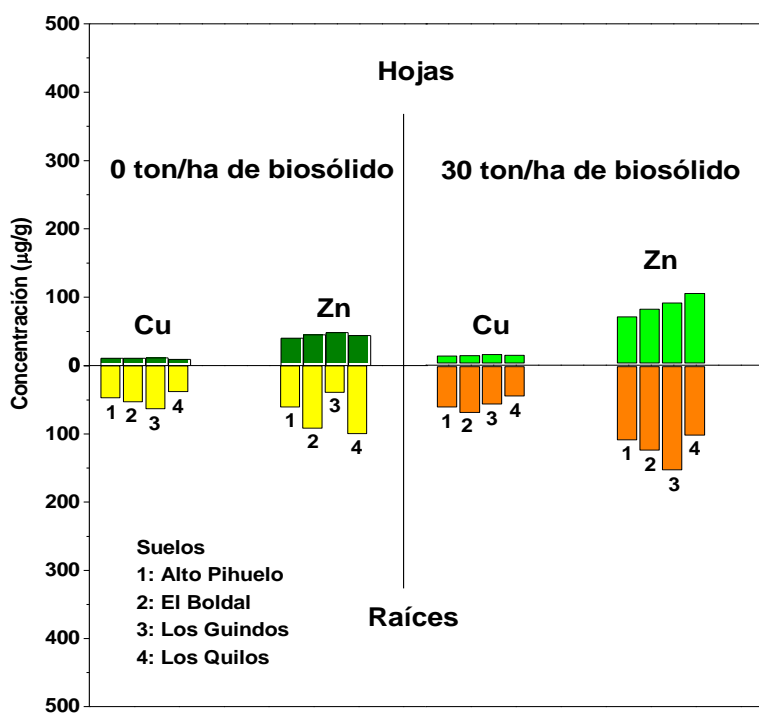
Figura 4.14 Contenido de Cr, Ni y Pb total en las hojas y raíces de trébol cultivada en suelos control y enmendados con 30 ton ha<sup>-1</sup> de lodo.



La Figura 4.14 muestra que Cr, Ni y Pb se encontraron en bajas concentraciones, acumulándose principalmente en la raíz.

Cinc y Cobre son los metales que se encontraron en mayor concentración principalmente en la raíz del trébol (Figura 4.15). Cabe destacar que el Zn presentó la menor diferencia de concentración entre las hojas y raíces del trébol.

Figura 4.15 Contenido de Cu y Zn total en las hojas y raíces de trébol cultivada en suelos control y enmendados con 30 ton ha<sup>-1</sup> de lodo.



La aplicación de lodo al suelo generó un leve aumento de Zn en las hojas y raíces del trébol, siendo esta acumulación menor que en la ballica. Esta diferencia sugiere que la ballica es una planta con mayor capacidad de absorción de Zn que el trébol.

#### **4.5 Correlaciones entre las fracciones de metal en suelos y el absorbido por las plantas.**

Con el objetivo de identificar una relación entre las formas químicas de los metales (Cu y Zn) en los suelos y la absorción por las plantas, se realizó un análisis de correlación simple entre ambas variables, encontrándose resultados diferentes entre las plantas consideradas en el estudio.

En la Tabla 4.9 se puede observar que la concentración de Cu en raíces de ballica presentó una correlación estadísticamente significativa con la forma del metal enlazado a la MO ( $r^2=0,81$ ) y el mismo asociado a FeOx ( $r^2=0,70$ ). No se encontraron correlaciones estadísticamente significativas entre las fracciones de Cu en suelos y el absorbido por las hojas y raíces de trébol.

En general, no se encontraron correlaciones estadísticamente significativas ( $r^2$  no mayor a 0,56) entre el Zn en el trébol y el mismo en las distintas fracciones del suelo. En cambio para este metal encontrado en la ballica se encontraron correlaciones estadísticamente significativas entre la hoja ( $r^2=0,92$ ) y raíz ( $r^2=0,96$ ) de esta planta y el Zn intercambiable en el suelo. También se encontraron correlaciones estadísticamente significativas entre este metal en la hoja y raíz de ballica y el mismo unido a carbonato y a FeOx en el suelo.

Tabla 4.9 Ecuaciones de regresión simple y coeficientes de correlación entre la concentración de Zn y Cu encontrada en las hojas y raíces de Ballica y Trébol, y el mismo metal extraído en las distintas fracciones del suelo.

Suelo	Ecuación de regresión múltiple	$r^2$
AP-EB	$Cu_{RB} = - 8,8 + 5,9 [Cu-MO]$	0,81*
AP-EB	$Cu_{RB} = - 2,7 + 2 [Cu-FeOx]$	0,70*
AP-LG	$Zn_{HT} = 38 + 6 [Zn-interc.]$	0,51*
AP-LG	$Zn_{HT} = -13 + 7 [Zn-FeOx]$	0,56*
AP-LG	$Zn_{RT} = 39 + 14 [Zn-int]$	0,52*
AP-LG	$Zn_{RT} = 38 + 35 [Zn-MO]$	0,53*
AP-LG	$Zn_{HB} = 34 + 7 [Zn-int]$	0,92*
AP-LG	$Zn_{HB} = 36 + 14 [Zn-CO_3]$	0,75*
AP-LG	$Zn_{HB} = -7 + 6 [Zn-FeOx]$	0,79*
AP-LG	$Zn_{RB} = 73 + 44 [Zn-int]$	0,96*
AP-LG	$Zn_{RB} = 84 + 91 [Zn-CO_3]$	0,81*
AP-LG	$Zn_{RB} = 50 + 180 [Zn-MO]$	0,58*
AP-LG	$Zn_{RB} = -160 + 38 [Zn-FeOx]$	0,74*

\* :  $p < 0,05$ .

r: coeficiente de correlación.

R: raíz; H: hoja; T: Trébol; B: Ballica.

## CONCLUSIONES

- En todos los suelos se encontró un alto contenido de Zn, Cr y Cu; en cambio Ni y Pb, fueron los menos abundantes. El orden de concentración de Zn, Cu, Cr y Ni en los suelos fue AP > EB > LG > LQ.
- A través del procedimiento de extracción secuencial aplicado se estableció que Cu, Zn, Cr, Pb y Ni en los suelos, se encuentran predominantemente en formas menos móviles (asociados a los óxidos de hierro y residual).
- La aplicación de lodo influyó de diferente forma dependiendo del metal. En el caso del Zn, el lodo incrementó la concentración de las cuatro primeras fracciones; para Cu aumentaron las formas del metal enlazado a la MO y a FeOx; para Cr y Ni aumentaron las formas del metal unido a carbonato y enlazado a la MO.
- La aplicación de lodo aumentó de forma importante la movilidad de Zn en todos los suelos. Cr fue el metal más estable ya que la aplicación de lodo no influyó en su movilidad.
- La concentración de todos los metales fue mayor en las raíces de ambas especies.
- La aplicación de lodo incrementó la concentración de Zn en trébol y ballica.



- La absorción de Zn por las plantas de ballica fue más alta que la experimentada por las plantas de trébol en aquellos suelos enmendados con 30 ton ha<sup>-1</sup> de lodo.
- La concentración de Cu en raíces de ballica correlaciona con las formas del metal enlazado a MO y a FeOx en el suelo.
- La concentración de Zn en hojas y raíces de ballica correlaciona con las formas del metal intercambiable, unido a carbonato y a FeOx en el suelo.

## BIBLIOGRAFÍA

- Adamo, P., S. Dudka, M.J. Wilson and W.J. McHardy. 1996. Chemical and mineralogical forms of Cu and Ni in contaminated soils from the Subdury mining and smelting region, Canada. *Environ. Pollut.*, 91:11-19.
- Ahumada, I., and E.B. Schalscha. 1993. Fractionation of cadmium and copper in soils. Effect of redox potential. *Agrochimica*. 37:281-289.
- Ahumada, I., J. Mendoza, and L. Ascar. 1999. Secuencial Extraction in Soil irrigated with waste waters. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 30: 1509-1519.
- Alloway, B.J. 1990. Heavy metals in soils. John Wiley and Sons, Inc., New York, U.S.A, pp 13, 19-21.
- Anderson, P.R and T.H. Christensen. 1998. Distribution coefficients of Cd, Co, Ni and Zn in soils. *J. Soil Sci.* 39:15-22.
- Artiola J.F. 1996. Waste Disposal. Chapter 10. In: *Pollution Science*. Eds. Pepper, Gerba, and Brusseau. Academic Press, NY.
- Chaney, R.L.. 1973. Crop and food chain effects of toxic elements in sludges and effluents. *Cont. on Recycling Municipal Sludges and Effluents on Land*, Champaign, IL, National Association of State Universities and Land-Grant Colleges.129-143.
- Davies, B.E. 1992. Inter-relationships between soil properties and the uptake of cadmium, copper, lead and zinc from contaminated soils by radish (*Raphanis Sativus L.*). *Water, Air and Soil Poll.* 63:331-342.
- Hammer D. And Keller C. 2002. Changes in rhizosphere of metal-accumulating plants evidenced by chemical extractants. *J. Environ. Qual.* 31:1561-1569
- Howard, J.L. and J. Shu. 1996. Sequential extraction analysis of metals using a chelating agent(NTA) to counteract resorption. *Environ Pollut.* 91:89-96.
- Instituto Nacional de Normalización, INN. 2004. Proyecto de NCh 2952.c2004 en consulta pública. Lodos – Requisitos y condiciones para un plan de aplicación de suelos.
- Iyengar, S.S., D.C. Martens, and W.P.Miller. 1981. Distribution and plant availability of soil zinc fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45:735-739.

- Jenne, E.A.. 1968. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water. Trace inorganics in water. Advan. Chem. Ser. American Chemical Society, Washington, D.C.
- Kabala, C. and B. Singh. 2001. Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. *J. Environ. Qual.* 30:485-492.
- Ma, L.Q., and G.N. Rao. 1997. Chemical fractionation of cadmium, copper nickel and zinc in contaminated soils. *J. Environ. Qual.* 26:259-264.
- Miller, W.P., Martens, D.C., and Zelazny, L.W. 1986. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50:598-601.
- Narwal, R.P., B.R. Singh, and B. Salbu. 1999. Association of cadmium, zinc, copper and nickel with components in naturally heavy metal-rich soil studied by parallel and sequential extractions. *Comm. Soil. Sci. Plant Anal.* 30:1209-1230.
- Planquart P. 1999. Distribution, movement and plant availability of trace metals in soils amended with sewage sludge composts: application to low metal loadings. *The Science of Total Environment.* 241:161-179
- Qian, J., Wang Z., Shan X., Tu Q., Wen B. and B. Chen. 1996. Evaluation of plant availability of soil trace metals by chemical fractionation and multiple regression analysis. *Environ. Pollut.* 91:309-315.
- Sadzawka, M.A. 2000. Métodos de análisis de suelos, Instituto de Investigaciones Agropecuarias, INIA, Chile. Serie N°16.
- Sposito, G., L.J. Lund, and A. C. Chang. 1982. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fraccionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46:260-264.
- Tessier, A., P.G.C. Campbell and M. Bisson. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51:844-851.
- Tsadilas, C.D., T. Matsi, N. Barbayiannis, and D. Dimoyiannis. 1995. Influence of sewage sludge application on soil properties and on the distribution and availability of heavy metal fractions. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 26(15&16):2603-2619.
- Yong, R., Galvez-Cloutier and Y. Phadungchewit. 1993. Selective sequential extraction analysis of heavy metal retention in soil. *Can. Geotech. J.* 30:834-847.

Zhu, B. and A.K. Alba. 1993. Comparison of single and sequential soil extractions for predicting copper phytotoxicity. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 24:475-486.

## ANEXOS

Tabla 7.1 Contenido de Zn y Cu en plantas cultivadas en suelos control y acondicionados con 30 ton ha<sup>-1</sup> de lodo.

Suelo	ton ha <sup>-1</sup> (lodo)	Raíces		Hojas	
		Ballica	Trébol	Ballica	Trébol
<b>Zn (µg/g)</b>					
<b>AP</b>	0	130	63	40	40
	30	291	111	70	71
<b>EB</b>	0	123	94	42	45
	30	240	126	79	82
<b>LQ</b>	0	68	102	45	44
	30	430	104	86	105
<b>LG</b>	0	136	42	47	48
	30	357	155	80	91
<b>Cu (µg/g)</b>					
<b>AP</b>	0	57	50	9	10,5
	30	44	62	8,4	13,5
<b>EB</b>	0	49	56	9,6	10,5
	30	46	70	11,6	13,9
<b>LQ</b>	0	35	41	10,2	9,2
	30	46	46	12,5	14,5
<b>LG</b>	0	32	66	8,4	11,2

30      52                      58                      10,2                      15,5

---

nd : No detectado

Tabla 7.2 Contenido de Cr y Ni en plantas cultivadas en suelos control y acondicionados con 30 ton ha<sup>-1</sup> de lodo.

Suelo	ton ha <sup>-1</sup> (lodo)	Raíces		Hojas	
		Ballica	Trébol	Ballica	Trébol
<b>Cr (µg/g)</b>					
<b>AP</b>	0	9,5	8,8	1,9	nd
	30	13,6	4,2	nd	nd
<b>EB</b>	0	6,1	9,4	2,6	nd
	30	11	8,4	nd	nd
<b>LQ</b>	0	4,2	4,2	1,4	3,5
	30	10,2	nd	nd	nd
<b>LG</b>	0	4	6,1	nd	nd
	30	14,7	6,2	nd	nd
<b>Ni (µg/g)</b>					
<b>AP</b>	0	14,2	18,5	nd	nd
	30	nd	nd	3,8	nd

<b>EB</b>	0	13,7	12,5	3,2	nd
	30	nd	nd	nd	nd
<b>LQ</b>	0	nd	12	5	2,5
	30	13,6	nd	4,2	nd
<b>LG</b>	0	7,5	19	nd	nd
	30	9,8	nd	nd	nd

---

nd : No detectado

Tabla 7.3 Contenido de Pb en plantas cultivadas en suelos control y acondicionados con 30 ton ha<sup>-1</sup> de lodo.

Suelo	ton ha <sup>-1</sup> (lodo)	Raíces		Hojas	
		Ballica	Trébol	Ballica	Trébol
<b>Pb (µg/g)</b>					
<b>AP</b>	0	2,1	1,3	1,2	1,6
	30	4,8	5,1	0,7	nd
<b>EB</b>	0	2,9	4,5	0,9	nd
	30	4,3	4,8	0,9	nd
<b>LQ</b>	0	1,8	4,7	1,0	nd
	30	5,5	2,1	0,9	nd
<b>LG</b>	0	2,3	8,7	1,8	nd
	30	6,0	10,5	1,0	nd

nd : No detectado



Tabla 7.4 Extracción secuencial de Cr en los suelos AP, EB, LG y LQ acondicionados con 0 y 30 ton ha<sup>-1</sup> de lodo, antes (A) y después (D) del cultivo con ballica.

Muestra	Cr-inter.		Cr-CO <sub>3</sub>		Cr-MnOx		Cr-MO		Cr-FeOx		Cr-Residual		Total Etap.	Cr total	Total Rec.
	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	mg/kg	%
LG-A-0	0,3	5,1	0,5	4,6	nd		1,3	7,7	9,3	6,8	33	1,0	45	50	90
LG-D-0	nd		0,8	2,6	nd		nd		6,5	0,5	41	3,9	49	46	107
LG-A-30	nd		0,4	13	nd		1,7	1,2	6,7	3,7	42	10	51	50	101
LG-D-30	nd		0,8	0,2	nd		0,2	8,5	7,6	2,3	48	4,8	57	54	105
AP-A-0	0,5	15,7	0,4	3,9	nd		1,3	10	5,7	0,9	122	2,2	130	133	97
AP-D-0	nd		nd		nd		nd		4,2	0,4	119	0,1	123	124	99
AP-A-30	nd		0,2	0	nd		2,4	7,6	4,8	2,7	128	0,1	136	136	100
AP-D-30	nd		0,8	0,2	nd		0,4	7,3	4,7	1,1	114	16	119	122	98
EB-A-0	0,4	18	0,6	30	nd		2,4	4,3	7,2	6,1	102	0,5	112	112	100
EB-D-0	nd		0,8	2,3	nd		0,3	0	5,9	1,0	132	2,1	139	144	96
EB-A-30	nd		0,3	0,1	nd		2,9	2,8	6,2	5,6	105	7,2	115	120	96
EB-D-30	nd		0,8	2,5	nd		0,9	1,4	5,1	3,9	81	1,5	88	77	114
LQ-A-0	nd		0,5	26	0,7	3,4	0,8	12	2,3	3,9	20	0,9	25	23	109
LQ-D-0	nd		nd		nd		nd		1,7	12	16	1,3	18	19	96
LQ-A-30	nd		0,1	0	nd		1,1	4,8	2,2	3,8	19	2,9	22	23	96
LQ-D-30	nd		nd		nd		nd		1,8	9,8	15	0,8	17	18	95

DSR = desviación estándar relativa.

Tabla 7.5 Extracción secuencial de Cu en los suelos AP, EB, LG y LQ acondicionados con 0 y 30 ton ha<sup>-1</sup> de lodo, antes (A) y después (D) del cultivo con ballica.

Muestra	Cu-inter.		Cu-CO <sub>3</sub>		Cu-MnOx		Cu-MO		Cu-FeOx		Cu-Residual		Total	Cu	Total
	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	mg/kg	%
LG-A-0	0,7	25	1,5	5,1	nd		1,8	1,6	3,6	7,5	5,3	1,0	13	13	95
LG-D-0	1,8	4,1	1,6	1,6	nd		1,6	3,3	3,2	4	10	1,8	18	18	103
LG-A-30	1,1	0	1,2	4,0	nd		2,4	6,4	4,6	5,3	8,3	3,3	18	17	101
LG-D-30	3,2	7,4	2,5	1,1	nd		2,3	0,5	4,3	3,6	10	0,5	23	23	97
AP-A-0	1,7	13	2,5	2,8	nd		3,4	2,5	6,3	2,9	36	3,1	50	53	95
AP-D-0	3,6	0,1	2,9	0,2	0,6	2,7	3,1	1,3	6,7	0,1	34	1,1	51	53	96
AP-A-30	1,7	0	2,6	7,2	0,6	0	4,1	1,3	8,3	4,8	37	1,9	54	54	100
AP-D-30	2,9	2,9	3,0	1,3	nd		3,8	1,0	7,9	6,3	32	0,4	49	51	96
EB-A-0	0,8	18	1,8	3,7	nd		2,6	1,7	4,3	2,4	23	15	32	36	89
EB-D-0	2,9	3	2,7	6,3	nd		2,6	1,6	4,7	1,9	29	5,8	41	41	102
EB-A-30	1,1	0	1,6	1,6	0,5	0	3,4	6,6	5,9	4,7	29	1,9	42	47	89
EB-D-30	3,2	1,7	3,4	0,2	0,6	2,8	3,1	2,8	6,1	0,9	29	2,7	46	43	107
LQ-A-0	0,5	0	1,3	3,4	nd		1,8	6,7	2,7	8,1	6,5	21	13	12	104
LQ-D-0	2,9	0,4	2,3	1,2	nd		1,8	0,5	2,8	8,3	7,2	11	17	16	104
LQ-A-30	0,9	0	1,1	4,4	0,6	0	2,3	6,6	4,0	3,9	7,5	12	17	16	102
LQ-D-30	2,1	3,2	2,2	0,7	nd		2,3	3,5	3,8	6,5	6,6	5,6	17	17	102

DSR = desviación estándar relativa.

Tabla 7.6 Extracción secuencial de Ni en los suelos AP, EB, LG y LQ acondicionados con 0 y 30 ton ha<sup>-1</sup> de lodo, antes (A) y después (D) del cultivo con ballica.

Muestra	Ni-inter.		Ni-CO <sub>3</sub>		Ni-MnOx		Ni-MO		Ni-FeOx		Ni-Residual		Total	Ni	Total
	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	mg/kg	%
LG-A-0	0,4	4,0	nd		nd		0,6	9,6	4,9	8,0	16	0,5	22	23	95
LG-D-0	0,3	3,4	0,6	7,2	nd		nd		4,8	0,3	12	17	18	20	92
LG-A-30	0,4	0	1,1	1,7	nd		1,7	1,0	4,6	3,2	17	4,4	25	23	105
LG-D-30	0,4	22	1,1	15	nd		nd		5,1	3,5	6,3	21	13	12	105
AP-A-0	1,1	58	0,5	27	nd		0,5	15	2,6	12	40	0,4	45	48	94
AP-D-0	0,4	19	0,8	5,5	nd		nd		3,2	1,9	35	4,4	40	40	98
AP-A-30	0,6	0	1,7	0	nd		1,8	4,7	3,1	3,5	43	11	50	49	101
AP-D-30	0,6	0,2	0,6	2,7	nd		nd		3,1	0,3	31	2,5	36	35	103
EB-A-0	1,6	5,9	0,4	2,4	nd		0,3	8,8	1,6	6,5	31	0	35	34	101
EB-D-0	0,5	11	0,8	1,0	nd		nd		1,9	3,9	31	6,8	34	33	102
EB-A-30	0,7	0	1,1	6,9	nd		1,8	3,5	1,9	8,4	35	3,9	40	41	98
EB-D-30	0,2	59	0,8	7,4	nd		nd		2,2	5,3	26	0,9	29	28	104
LQ-A-0	1,1	9,9	0,5	0	nd		0,2	5,9	nd		9,7	2,8	11	13	90
LQ-D-0	0,3	2,6	0,5	0,5	nd		nd		1,3	5,3	6,9	2,6	9,1	8,9	102
LQ-A-30	0,5	0	0,6	1,4	nd		1,4	3,9	1,3	3,5	10	4,1	14	14	104
LQ-D-30	0,4	7,6	0,8	0,6	nd		nd		1,5	7,2	7,0	9,3	9,7	9,9	98

DSR = desviación estándar relativa.

Tabla 7.7 Extracción secuencial de Pb en los suelos AP, EB, LG y LQ acondicionados con 0 y 30 ton ha<sup>-1</sup> de lodo, antes (A) y después (D) del cultivo con ballica.

Muestra	Pb-inter.		Pb-CO <sub>3</sub>		Pb-MnOx		Pb-MO		Pb-FeOx		Pb-Residual		Total	Pb	Total
	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	mg/kg	%
LG-A-0	1,3	7,8	0,2	0	1,5	0	0,5	19	6,4	1,2	16	0,2	25	20	124
LG-D-0	0,6	1,8	0,2	5,4	nd		0,3	35	5,8	0,8	16	1,5	23	21	111
LG-A-30	0,3	0	nd		nd		nd		nd		18	3,1	18	20	90
LG-D-30	nd		0,3	2,2	nd		0,6	1,3	6,5	1,7	11	1,5	19	18	102
AP-A-0	0,8	9,2	nd		0,6	12	0,1	66	6,5	1,9	13	6,1	21	22	92
AP-D-0	nd		0,75	7,8	nd		0,3	5,1	7,1	0,5	20	11	28	28	100
AP-A-30	nd		nd		nd		1,3	5,2	nd		18	1,6	20	23	88
AP-D-30	nd		0,31	11	nd		nd		7,3	2,9	14	3,6	22	22	100
EB-A-0	0,4	44	nd		0,8	0	nd		5,4	3,0	10	2,6	17	17	98
EB-D-0	nd		0,1	13	nd		0,7	4,1	5,7	11	15	14	21	23	92
EB-A-30	0,3	0	0,4	45	nd		0,2	40	nd		20	6,9	20	17	119
EB-D-30	0,1	47	0,3	1,7	nd		0,3	17	5,6	1,0	13	4,2	20	20	100
LQ-A-0	nd		0,2	20	1,1	0	nd		4,4	0	9,2	5,7	15	14	101
LQ-D-0	0,4	12	0,4	26	nd		0,4	24	3,7	3,6	17	19	22	23	96
LQ-A-30	nd		nd		nd		nd		nd		18	6,7	18	15	125
LQ-D-30	0,1	0,2	0,4	28	nd		0,4	13	4,0	7,3	13	4,5	18	19	98

DSR = desviación estándar relativa.

Tabla 7.8 Extracción secuencial de Zn en los suelos AP, EB, LG y LQ acondicionados con 0 y 30 ton ha<sup>-1</sup> de lodo, antes (A) y después (D) del cultivo con ballica.

Muestra	Zn-inter.		Zn-CO <sub>3</sub>		Zn-MnOx		Zn-MO		Zn-FeOx		Zn-Residual		Total	Zn	Total
	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	mg/kg	%
LG-A-0	1,2	6,1	0,7	6,4	0,3	5,9	0,7	1,4	14	6,4	36	5,3	53	55	96
LG-D-0	1,1	0,8	0,4	11	0,2	27	0,4	5,1	9,1	4,2	23	17	34	35	98
LG-A-30	7,1	4,8	4,6	5,1	0,2	0	1,3	8,8	14	7,8	47	6,5	74	72	103
LG-D-30	6,1	2,8	2,4	10	0,4	4,1	1,1	14	14	0	29	1,8	52	57	92
AP-A-0	1,3	10	1,3	11	0,5	1,6	1,2	6,8	8,4	7,2	101	0	114	106	107
AP-D-0	1,6	0,8	0,8	1,9	0,5	7,2	0,9	2,7	8,1	20	60	17	73	70	104
AP-A-30	9,6	4,7	8,2	2,2	1,8	5,4	3,3	9,2	9,6	6,4	82	9,4	114	112	102
AP-D-30	5,3	0,3	2,7	20	0,8	3,7	1,5	5,2	10	0,1	69	3,1	90	89	101
EB-A-0	1,5	8,1	1,3	4,9	0,3	9,4	1,0	2,4	7,6	0	55	0	66	69	96
EB-D-0	1,4	1,9	0,7	5,6	0,3	2,3	0,7	0,9	4,7	2,8	43	8,1	51	50	101
EB-A-30	7,5	8,4	7,1	1,4	1,0	6,1	3,0	7,1	7,0	6,7	71	0,6	96	97	99
EB-D-30	6,7	1,6	3,3	10	0,9	14	1,9	1,7	5,3	4,1	47	3,4	66	66	100
LQ-A-0	1,6	2,5	0,9	3,3	0,3	4,3	1,0	5,3	8,7	5,8	35	2,5	47	49	97
LQ-D-0	2,1	2,3	0,7	0,2	0,3	8,4	0,6	1,9	6,4	19	25	8,5	35	35	99
LQ-A-30	9,2	0,8	4,9	2,7	0,4	1,3	1,6	8,8	6,6	0	44	6,0	67	66	101
LQ-D-30	7,4	7,2	3,4	2,1	0,9	7,6	2,3	0,2	8,6	4,9	23	16	46	45	103

DSR = desviación estándar relativa.

Tabla 7.9 Extracción secuencial de Cr en los suelos AP, EB, LG y LQ acondicionados con 0 y 30 ton ha<sup>-1</sup> de lodo, antes (A) y después (D) del cultivo con trébol.

Muestra	Cr-inter.		Cr-CO <sub>3</sub>		Cr-MnOx		Cr-MO		Cr-FeOx		Cr-Residual		Total	Cr	Total
	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	mg/kg	%
LG-A-0	0,3	5,0	0,5	4,6	nd		1,3	7,7	9,3	6,8	33	1,1	45	50	90
LG-D-0	nd		0,8	0,2	nd		0,8	4,1	7,2	13	40	3,7	49	48	102
LG-A-30	nd		0,4	13	nd		1,7	1,2	6,7	3,7	42	10	51	50	101
LG-D-30	nd		0,9	0,02	nd		1,5	0,1	7,8	2,1	55	9,4	65	61	107
AP-A-0	0,5	13	0,4	3,9	nd		1,3	10	5,7	0,9	122	2,2	130	133	97
AP-D-0	nd		0,9	2,3	nd		1,1	0,7	4,8	4,3	48	2,7	54	67	81
AP-A-30	nd		0,2	0	nd		2,4	7,6	4,8	2,7	128	0,1	136	136	100
AP-D-30	nd		0,8	1,4	nd		1,9	6,6	4,6	1,3	61	4,9	68	70	98
EB-A-0	0,4	18	0,6	30	nd		2,4	4,3	7,2	6,1	102	0,5	112	112	100
EB-D-0	nd		0,8	2,7	nd		1,8	1,9	5,4	1,2	63	13	71	63	113
EB-A-30	nd		0,3	0,1	nd		2,9	2,8	6,2	5,6	105	7,2	115	120	96
EB-D-30	nd		0,8	4,0	nd		1,7	5,1	5,1	0,1	53	5,2	61	56	109
LQ-A-0	nd		0,5	26	0,7	3,4	0,8	12	2,3	3,9	20	0,9	25	23	109
LQ-D-0	nd		nd		nd		0,4	0,1	1,3	3,6	15	1,5	17	17	97
LQ-A-30	nd		0,1	0	nd		1,1	4,8	2,2	3,8	19	2,9	22	23	96
LQ-D-30	nd		0,9	2,2	nd		1,1	12	1,8	1,1	14	4,7	18	18	102

DSR = desviación estándar relativa.

Tabla 7.10 Extracción secuencial de Cu en los suelos AP, EB, LG y LQ acondicionados con 0 y 30 ton ha<sup>-1</sup> de lodo, antes (A) y después (D) del cultivo con trébol.

Muestra	Cu-inter.		Cu-CO <sub>3</sub>		Cu-MnOx		Cu-MO		Cu-FeOx		Cu-Residual		Total	Cu	Total
	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	mg/kg	%
LG-A-0	0,7	25	1,5	5,1	nd		1,8	1,6	3,6	7,5	5,3	1,1	13	13	95
LG-D-0	2,1	7,7	1,6	6,2	nd		1,6	6,3	3,2	2,4	8,2	2,3	16	16	101
LG-A-30	1,1	0	1,2	4,0	nd		2,4	6,4	4,6	5,3	8,3	3,3	18	17	101
LG-D-30	2,8	2,4	2,4	1,0	nd		2,6	0,3	4,2	9,5	12	3,2	25	26	92
AP-A-0	1,7	13	2,5	2,8	nd		3,4	2,5	6,3	2,9	36	3,1	50	53	95
AP-D-0	3,6	4,0	3,1	2,4	nd		2,9	0,7	7,2	11	32	0,7	49	49	100
AP-A-30	1,7	0	2,6	7,2	0,6	0	4,1	1,3	8,3	4,8	37	1,9	54	54	100
AP-D-30	4,1	0,9	3,8	2,5	0,5	3,1	3,5	2,6	7,7	5,1	35	0,4	54	55	98
EB-A-0	0,8	18	1,8	3,7	nd		2,6	1,7	4,3	2,4	23	15	32	36	89
EB-D-0	2,4	0,8	2,2	1,4	nd		2,4	0,9	4,4	0,5	24	5,2	36	36	100
EB-A-30	1,1	0	1,6	1,6	0,5	0	3,4	6,6	5,9	4,7	29	1,9	42	47	89
EB-D-30	3,2	0,6	3,1	2,5	nd		2,6	4,1	4,7	1,5	22	4,5	36	37	96
LQ-A-0	0,5	0	1,3	3,4	nd		1,8	6,7	2,7	8,1	6,5	21	13	12	104
LQ-D-0	2,6	1,4	2,2	3,3	nd		2,6	4,7	3,4	15	7,1	3,2	18	17	105
LQ-A-30	0,9	0	1,1	4,4	0,6	0	2,3	6,6	4,0	3,9	7,5	12	17	16	102
LQ-D-30	2,7	2,4	2,5	6,2	nd		2,6	8,1	4,4	3,6	7,2	1,3	19	19	99

DSR = desviación estándar relativa.

Tabla 7.11 Extracción secuencial de Ni en los suelos AP, EB, LG y LQ acondicionados con 0 y 30 ton ha<sup>-1</sup> de lodo, antes (A) y después (D) del cultivo con trébol.

Muestra	Ni-inter.		Ni-CO <sub>3</sub>		Ni-MnOx		Ni-MO		Ni-FeOx		Ni-Residual		Total	Ni	Total
	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	mg/kg	%
LG-A-0	0,4	4,0	nd		nd		0,6	9,6	4,9	8,0	16	0,5	22	23	95
LG-D-0	0,3	15	0,1	9,6	nd		nd		5,1	5,8	12	1,6	17	17	104
LG-A-30	0,4	0	1,1	1,7	nd		1,7	1,0	4,6	3,2	17	4,4	25	23	105
LG-D-30	0,3	1,7	0,4	0,3	nd		nd		5,2	0,5	15	21	21	20	103
AP-A-0	1,1	58	0,5	27	nd		0,5	15	2,6	12	40	0,4	45	48	94
AP-D-0	0,7	1,9	0,4	3,8	nd		nd		2,8	2,5	32	1,8	36	35	101
AP-A-30	0,6	0	1,7	0	nd		1,8	4,7	3,1	3,5	43	11	50	49	101
AP-D-30	1,5	0,4	0,7	11	nd		nd		2,8	1,5	40	0,8	45	44	102
EB-A-0	1,6	5,9	0,4	2,4	nd		0,3	8,8	1,6	6,5	31	0	35	34	101
EB-D-0	0,5	0,9	0,3	15	nd		0,5	0,1	1,5	10	24	16	26	25	105
EB-A-30	0,7	0	1,1	6,9	nd		1,8	3,5	1,9	8,4	35	3,9	40	41	98
EB-D-30	0,7	14	0,5	18	nd		0,4	5,4	1,8	1,6	32	1,9	35	32	110
LQ-A-0	1,1	9,9	0,5	0	nd		0,2	5,9	nd		9,7	2,8	11	13	90
LQ-D-0	nd	66	0,4	25	nd		0,2	37	1,3	2,5	10	2,4	12	12	101
LQ-A-30	0,5	0	0,6	1,4	nd		1,4	3,9	1,3	3,5	10	4,1	14	14	104
LQ-D-30	0,5	6,1	0,6	19	nd		nd		1,4	6,5	5,8	8,1	8,3	8,2	105

DSR = desviación estándar relativa.



Tabla 7.12 Extracción secuencial de Pb en los suelos AP, EB, LG y LQ acondicionados con 0 y 30 ton ha<sup>-1</sup> de lodo, antes (A) y después (D) del cultivo con trébol.

Muestra	Pb-inter.		Pb-CO <sub>3</sub>		Pb-MnOx		Pb-MO		Pb-FeOx		Pb-Residual		Total	Pb	Total
	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	mg/kg	%
LG-A-0	1,3	7,8	0,2	0	1,5	0	0,5	19	6,4	1,2	16	0,2	25	20	124
LG-D-0	0,4	47	0,9	13	1,4	1,3	nd	141	6,2	6,4	14	7,8	22	23	95
LG-A-30	0,3	0	nd		nd		nd		nd		18	3,1	18	20	90
LG-D-30	0,4	47	1,2	6,7	nd		0,2	30	6,4	6,5	6,1	4,4	14	15	97
AP-A-0	0,8	9,2	nd		0,6	12	0,1	66	6,5	1,9	13	6,0	21	22	92
AP-D-0	0,4	47	0,6	40	nd		0,2	48	6,4	4,4	16	24	24	24	101
AP-A-30	nd		nd		nd		1,3	5,2	nd		18	1,6	20	23	88
AP-D-30	nd		0,8	13	nd		0,3	20	6,7	7,6	20	8,1	28	25	108
EB-A-0	0,4	44	nd		0,8	0	nd		5,4	3,0	10	2,6	17	17	98
EB-D-0	0,3	0	0,9	6,2	nd		0,5	11	5,7	14	27	4,8	34	38	89
EB-A-30	0,3	0	0,4	45	nd		0,2	40	nd		20	6,9	20	17	119
EB-D-30	nd		0,7	14	nd		0,1	141	5,7	6,0	30	44	37	40	92
LQ-A-0	nd		0,2	20	1,1	0	nd		4,4	0	9,2	5,7	15	14	101
LQ-D-0	nd		0,6	0	1,4	2,3	0,6	17	3,8	0,2	10	10	17	16	105
LQ-A-30	nd		nd		nd		nd		nd		18	6,7	18	15	125
LQ-D-30	nd		0,7	0,2	1,3	2,3	0,3	31	4,3	5,9	10	10	17	17	98

DSR = desviación estándar relativa.

Tabla 7.13 Extracción secuencial de Zn en los suelos AP, EB, LG y LQ acondicionados con 0 y 30 ton ha<sup>-1</sup> de lodo, antes (A) y después (D) del cultivo con trébol.

Muestra	Zn-inter.		Zn-CO <sub>3</sub>		Zn-MnOx		Zn-MO		Zn-FeOx		Zn-Residual		Total	Zn	Total
	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	DSR	mg/kg	mg/kg	%
LG-A-0	1,2	6,1	0,7	6,4	0,3	5,9	0,7	1,4	14	6,4	36	5,3	53	55	96
LG-D-0	1,6	2,6	1,5	6,2	0,3	2,3	0,4	17	11	2,2	39	6,8	54	48	112
LG-A-30	7,1	4,8	4,6	5,1	0,2	0	1,3	8,8	14	7,8	47	6,5	74	72	103
LG-D-30	4,8	4,1	2,5	20	0,8	9	1,9	7,1	12	6,5	42	6,3	64	60	107
AP-A-0	1,3	10	1,3	11	0,5	1,6	1,2	6,8	8,4	7,2	101	0	114	106	107
AP-D-0	1,8	2,8	0,9	4,1	0,5	6,4	1,3	0,2	6,8	6,3	88	4,8	99	85	116
AP-A-30	9,6	4,7	8,2	2,2	1,8	5,4	3,3	9,2	9,6	6,4	82	9,4	114	112	102
AP-D-30	7,2	6,2	5,3	3,0	1,1	13	2,8	7,5	12	4,1	77	2,5	106	98	107
EB-A-0	1,5	8,1	1,3	4,9	0,3	9,4	1,0	2,4	7,6	0	55	0	66	69	96
EB-D-0	1,4	2,3	0,7	0	0,3	5,8	0,8	7,7	4,6	3,9	63	0,2	70	70	101
EB-A-30	7,5	8,4	7,1	1,4	1,0	6,1	3,0	7,1	7,0	6,7	71	0,6	96	97	99
EB-D-30	5,3	0,9	2,5	1,7	0,6	1,5	1,6	0,5	6,7	2,7	66	5,9	82	70	118
LQ-A-0	1,6	2,5	0,9	3,3	0,3	4,3	1,0	5,3	8,7	5,8	35	2,5	47	49	97
LQ-D-0	2,7	4,3	1,3	7,1	0,6	7,2	1,4	12	6,3	12	43	12	56	47	117
LQ-A-30	9,2	0,8	4,9	2,7	0,4	1,3	1,6	8,8	6,6	0	44	6,0	67	66	101
LQ-D-30	7,9	0,5	4,4	20	1,0	24	2,1	12	7,2	0,6	45	8,5	68	57	119

DSR = desviación estándar relativa.