



UNIVERSIDAD DE CHILE
Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas
Departamento de Química Inorgánica y Analítica


MEMORIA DE TÍTULO

**EFFECTO DE LA APLICACIÓN DE ENMIENDAS ORGÁNICAS
SOBRE LA DISTRIBUCIÓN DE METALES PESADOS EN SUELOS
DE LA REGIÓN DE COQUIMBO**

DANIELA BENAVIDES CASTRO
CARRERA QUÍMICA



DIRECTORA:
Dra. Tatiana Garrido Reyes



CODIRECTOR:
Dr. Jorge Mendoza Crisosto

LABORATORIO DE QUÍMICA Y BIOQUÍMICA DE SUELOS

SANTIAGO, CHILE

2023

*Dedicada con cariño a mis padres y hermana, Francisco, Marcela y Karen,
quienes siempre me han apoyado y acompañado en este camino.*

*En memoria de Juan Hernán Castro
y Benita del Carmen Pizarro.*

AGRADECIMIENTOS

Mis agradecimientos a la directora de mi tesis la profesora Tatiana Garrido por su apoyo, tiempo y buena disposición durante el transcurso de aprendizaje y trabajo de tesis, al codirector el profesor Jorge Mendoza por su ayuda y guía, como también a todos los compañeros que han formado parte del Laboratorio de Química y Bioquímica de suelos.

Infinitas gracias a mi familia, por siempre apoyarme y alentarme, especialmente a mis padres Francisco Benavides y Marcela Castro por no sólo ser mi sustento y refugio, sino también mi ejemplo a seguir y una de mis más grandes motivaciones, a mi hermana Karen Benavides por ser mi mejor amiga y confidente en toda instancia, a mis compañeras de cuatro patitas, Sasha y Mimi por ser mi alegría. A mis abuelos paternos Sonia Jiménez y Juan Benavides por recibirme siempre con los brazos abiertos en su hogar durante mi etapa escolar y universitaria, dispuestos a cuidarme y consentirme. A mis abuelos maternos Q.E.P.D, Juan Castro y Benita Pizarro, por trasmitirme su amor por Chillepín y por tantos años velar por la tierra que hoy ha inspirado esta memoria de título. A todos los integrantes de la familia Castro, por mantener la esencia, frutos y vida de ellos presente en cada instancia.

Gracias a mis compañeros y amigos de carrera, por todo el apoyo y ayuda en diferentes ámbitos, su compañía hizo de esta etapa una que sin duda siempre recordaré con mucho cariño. Agradezco a los integrantes de la facultad, desde autoridades hasta profesores, por otorgarme un ambiente ameno de estudios para desarrollar mis habilidades y competencias, como también valores y disciplinas.

A todas aquellas personas que han contribuido en la culminación de mi etapa de estudios, quienes sinceramente se han preocupado por mí y tuvimos oportunidad para conversar, reír o compartir. Muchísimas gracias de corazón a todos y cada uno de los mencionados.

ÍNDICE GENERAL:

ÍNDICE DE TABLAS.....	VI
ÍNDICE DE GRÁFICOS.....	VII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VII
RESUMEN.....	IX
SUMMARY.....	XI
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Metales pesados.....	2
1.2 Suelos.....	3
1.3 Región de Coquimbo.....	4
1.4 Minera Los Pelambres.....	5
1.4 Enmienda orgánica.....	6
1.5 Determinación de metales pesados en suelos.....	6
1.6 Hipótesis y Objetivos.....	9
1.6.1 Hipótesis.....	9
1.6.2 Objetivo general.....	9
1.6.3 Objetivos específicos.....	9
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	10
2.1 Materiales utilizados:.....	10
2.1.1 Reactivos y materiales:.....	10
2.1.2 Equipos e instrumentos:.....	10
2.2 Métodos de caracterización de suelos seleccionados.....	11
2.2.1 Selección del suelo.....	11
2.2.2 Factor de humedad.....	14
2.2.3 pH.....	14
2.2.4 Contenido de materia orgánica.....	15
2.2.5 Capacidad de intercambio catiónico (CIC).....	17
2.2.6 Determinación del contenido de micronutrientes.....	18
2.2.7 Determinación de la textura de los suelos.....	19

2.3	Metodologías de caracterización de enmiendas orgánicas	21
2.3.1	Residuo vitivinícola	21
2.3.2	Guano de ave de corral.....	21
2.3.3	Factor de humedad de las enmiendas orgánicas.....	22
2.3.4	Contenido de materia orgánica de enmiendas orgánicas.....	22
2.4	Incubación y metodologías de caracterización de suelos seleccionados..	22
2.4.1	Factor de Humedad de los suelos incubados	23
2.4.2	Materia Orgánica de los suelos incubados.....	23
2.4.3	Determinación de concentración pseudototal de metal en el suelo para suelos incubados	23
2.4.4	Contenido de micronutrientes de suelos incubados	25
2.4.5	Contenido de metal disponible en los suelos incubados.....	25
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	26
3.1	Resultados caracterización de suelos	26
3.1.1	Descripción de muestras, datos y nomenclatura utilizada	26
3.1.2	Propiedades físicas	27
3.1.3	Propiedades químicas.....	28
3.2	Resultados caracterización enmienda orgánica	34
3.2.1	Descripción de muestras, datos y nomenclatura utilizada	34
3.2.2	Datos previamente registrados y obtenidos	34
3.3	Resultados de la Incubación	35
3.3.1	Proceso de Incubación.....	35
3.3.2	Propiedades físicas	36
3.3.3	Propiedades químicas.....	36
4.	CONCLUSIONES.....	45
5.	BIBLIOGRAFÍA	46
6.	ANEXO A.....	51
7.	ANEXO B.....	55

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Fracciones de metal determinadas y condiciones experimentales de la extracción secuencial de Tessier.	7
Tabla 2. Fracciones determinadas y condiciones experimentales de la extracción secuencial BCR.....	8
Tabla 3. Coordenadas y nomenclatura de las muestras seleccionadas.....	11
Tabla 4. Descripción del método BCR utilizado.....	25
Tabla 5. Datos obtenidos para Guano de Ave de corral y valores registrados para Residuo Vitivinícola.	34
Tabla 6. Contenido de agua y factor de humedad para las zonas muestreadas....	51
Tabla 7. pH, capacidad de intercambio catiónico y contenido de materia orgánica para las muestras correspondientes a la parcela de cultivo y la residencia	51
Tabla 8. Micronutrientes estudiados en la parcela de cultivo y la residencia.....	52
Tabla 9. Contenido de arena, arcilla y limo para las muestras correspondientes a la parcela de cultivo (P) para ambas profundidades estudiadas.....	52
Tabla 10. Contenido de agua y factor de humedad para las muestras incubadas	52
Tabla 11. pH y contenido de materia orgánica para las muestras incubadas.....	53
Tabla 12. Micronutrientes estudiados en las muestras incubadas.....	53
Tabla 13. Contenido pseudototal de metales en las muestras incubadas.....	53
Tabla 14. BCR Etapa I para las muestras incubadas.....	54
Tabla 15. Ejemplo adjunto de Análisis de Varianza de un Factor realizado entre las muestras P-A1 y P-B1 según valores obtenidos de pH en agua.....	54
Tabla 16. Límites máximos de concentración de Cobre y Zinc según la normativa de Chile, Nueva Zelanda e Italia	55

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Factor de humedad obtenido para las muestras correspondientes a las dos zonas estudiadas.....	27
Gráfico 2. Contenido de arena, arcilla y limo para muestras de parcela de cultivo	28
Gráfico 3. Valor de pH en agua obtenido para las muestras correspondientes a las dos zonas estudiadas	29
Gráfico 4. Contenido de micronutrientes obtenidos y estudiados para las muestras de la parcela de cultivo en ambas profundidades.....	30
Gráfico 5. Contenido de micronutrientes obtenidos y estudiados para las muestras correspondientes a la residencia para ambas profundidades.	31
Gráfico 6. Contenido de materia orgánica porcentual obtenido para las muestras de ambas zonas estudiadas.....	32
Gráfico 7. Capacidad de Intercambio Catiónico obtenida para las muestras de ambas zonas estudiadas	33
Gráfico 8. Factor de humedad de las muestras tras la incubación	36
Gráfico 9. Valores de pH en agua para las muestras incubadas.	37
Gráfico 10. Materia orgánica porcentual de las muestras incubadas	38
Gráfico 11. Contenido pseudototal de metales obtenido para las muestras incubadas correspondientes al suelo P-B1	39
Gráfico 12. Micronutrientes obtenidos tras la incubación realizada a las muestras de suelo P-B1 con residuo vitivinícola y guano de ave.	40
Gráfico 13. BCR Etapa I tras la incubación de las muestras correspondientes al suelo P-B1 con residuo vitivinícola y guano de ave	41
Gráfico 14. Contenido pseudototal de metales obtenido para las muestras incubadas correspondientes al suelo P-ABC2.....	42
Gráfico 15. Micronutrientes obtenidos tras la incubación realizada a las muestras de suelo P-ABC2 con residuo vitivinícola y guano de ave.....	43
Gráfico 16. BCR Etapa I tras la incubación de las muestras correspondientes al suelo P-ABC2 con residuo vitivinícola y guano de ave	44

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura del suelo.....	3
Figura 2. Mapa zonas muestreada. Chillepín, Región de Coquimbo.....	12
Figura 3. Parcela de Cultivo y muestreo	13
Figura 4. Residencia y muestreo	13
Figura 5. Molienda y tamizado de muestras seleccionadas	13
Figura 6. Determinación de Carbono Orgánico mediante el procedimiento de Sadzawka y Walkley y Black.....	15
Figura 7. Determinación de Capacidad de Intercambio Catiónico.	17
Figura 8. Determinación de micronutrientes mediante extracción con DTPA	18
Figura 9. Determinación de textura de suelos, contenido de limo, arcilla y arena mediante el método de Bouyoucos.....	19
Figura 10. Gráfico para denominación de textura de suelos	20
Figura 11. Residuo Vitivinícola uva tinta viña Causiño, Macul	21
Figura 12. Guano de Ave de corral	21
Figura 13. Muestras incubadas durante 45 días en frascos de plástico.....	22
Figura 14. Esquema de las diez unidades experimentales realizadas	22
Figura 15. Determinación de contenido pseudototal de metales utilizando un equipo de microonda.....	24
Figura 16. Preparación de muestras para determinar el contenido pseudototal de metales mediante EAA con llama	24

RESUMEN

El suelo es un recurso natural importante, que actúa como depósito de nutrientes esenciales para la biota circundante, entre estos nutrientes encontramos a los metales pesados, los cuales pueden llegar a ser tóxicos según su concentración. La aplicación de enmiendas orgánicas puede mejorar las propiedades fisicoquímicas de los suelos y a su vez modificar la solubilidad, disponibilidad, distribución y transporte de contaminantes, siendo las enmiendas orgánicas más utilizadas estiércol de animales, desechos orgánicos, biofertilizantes, residuos de cultivos, entre otros.

En este estudio se evaluó la aplicación de las enmiendas orgánicas guano de ave de corral y residuo vitivinícola sobre la disponibilidad de nutrientes presentes en suelos del norte de Chile.

Se analizaron suelos de dos sectores y dos profundidades, 0-20 cm y 20-40 cm del sector de Chillepín en la región de Coquimbo, el primer sector corresponde a suelo de una parcela de cultivo de vid y el otro al suelo de una residencia sin intervención desde hace más de diez años. Se realizó una caracterización fisicoquímica de los suelos, para luego incubarlos con guano de ave y residuo vitivinícola en dos dosis diferentes. Estas mezclas fueron analizadas para determinar el contenido pseudototal de Cu, Zn, Fe y Mn, el contenido de micronutrientes y la determinación del contenido de estos metales disponibles según la primera etapa del método BCR.

Los suelos de la parcela de cultivo poseen una textura franca arenosa, con un contenido de materia orgánica porcentual entre 2,8 y 5,3%, con un pH promedio de 6,4 y 6,7 para las profundidades 0-20 cm y 20-40 cm, respectivamente. Mientras que para la residencia el valor del pH fluctuó entre 6,9 a 7,4 para las profundidades 0-20 cm y 20-40 cm, respectivamente, con un contenido de materia orgánica entre un 2,0% a 3,3%.

A partir de la caracterización de las enmiendas orgánicas se determinó que el pH del guano de ave de corral es el doble del pH del residuo vitivinícola, mientras que el contenido de materia orgánica es mayor para el residuo vitivinícola.

La adición de guano de ave de corral y residuo vitivinícola incrementa el contenido materia orgánica y de micronutrientes. El guano de ave de corral produce un mayor efecto sobre este tipo de suelos a dosis mayores. Para el suelo de la parcela, 0-20 cm la aplicación de guano en su dosis 100 ton/ha incrementó la concentración de Cu, Zn, Mn y Fe en la fracción disponible, de igual manera ocurre con el residuo vitivinícola, pero en menor proporción.

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que la aplicación de ambas enmiendas orgánicas son lo suficientemente viables para mejorar el contenido de metales presentes como micronutrientes en los suelos del sector del Chillepín y que la aplicación de estas enmiendas orgánicas incrementa la disponibilidad de micronutrientes.

SUMMARY

Soil is an important natural resource, which acts as a reservoir of essential nutrients for the surrounding biota, among these nutrients we find heavy metals, which can be toxic depending on their concentration. The application of organic amendments can improve the physicochemical properties of soils and in turn modify the solubility, availability, distribution and transport of contaminants, the most used organic amendments being animal manure, organic waste, biofertilizers, crop residues, among others.

In this study, the application of organic amendments poultry guano and wine residue on the availability of nutrients present in soils in northern Chile was evaluated.

Soils from two sectors and two depths were analyzed, 0-20 cm and 20-40 cm from the Chillepín sector in the Coquimbo region, the first sector corresponds to soil from a vine growing plot and the other to the soil from a residence. without intervention for more than ten years. A physicochemical characterization of the soils was carried out, and then incubated them with poultry guano and wine residue in two different doses. These mixtures were analyzed to determine the pseudototal content of Cu, Zn, Fe and Mn, the micronutrient content and the determination of the content of these available metals according to the first stage of the BCR method.

The soils of the plot have a sandy loam texture, with a percentage organic matter content between 2.8 and 5.3%, with an average pH of 6.4 and 6.7 for depths 0-20 cm and 20-40 cm, respectively. While for the residence the pH value fluctuated between 6.9 to 7.4 for depths 0-20 cm and 20-40 cm, respectively, with an organic matter content between 2.0% to 3.3%.

From the characterization of the organic amendments, it was determined that the pH of poultry guano is double the pH of the wine residue, while the organic matter content is higher for the wine residue.

The addition of poultry guano and wine residue increases the organic matter and micronutrient content. Poultry guano produces a greater effect on this type of soil at higher doses. For the soil of the plot, 0-20 cm, the application of guano at a dose of 100 ton/ha increased the concentration of Cu, Zn, Mn and Fe in the available fraction, the same occurs with the wine residue, but in a lower proportion.

From the results obtained, it can be concluded that the application of both organic amendments is sufficiently viable to improve the content of metals present as micronutrients in the soils of the Chillepín sector and that the application of these organic amendments increases the availability of micronutrients.

1. INTRODUCCIÓN

Chile se caracteriza por su gran diversidad geográfica y climática, lo cual permite que se desarrollen actividades agropecuarias y forestales en todo el país, un 54% de estas actividades se realiza en las regiones de La Araucanía, del Biobío y del Maule, un 8,4% en la región de Coquimbo y un 1,8% correspondiente a las regiones de Aysén y Magallanes (ODEPA, 2017). Se estima que para el año 2050 la población del mundo alcance los 9.700 millones de habitantes, lo que desencadenará una mayor demanda de alimentos (ODEPA, 2019), debido a lo cual será de gran importancia la preservación y mejora de los suelos usados para la agricultura.

En los últimos años los suelos agrícolas se han visto afectados no sólo por el cambio climático, sino también por la contaminación por metales pesados que generan actividades industriales tales como la minería, siendo necesario evaluar formas de remediar suelos contaminados, mediante la utilización de enmiendas orgánicas, de bajo costo y que no presenten algún impacto medioambiental.

La minería es una de las actividades que sustenta el desarrollo social y económico de nuestro país, destacándose desde el siglo XIX con la exportación de oro y plata, y durante el siglo XX con el apogeo del carbón, salitre y cobre. Hoy en día Chile con sólo un 0,6% de superficie terrestre es el primer productor a nivel mundial de cobre, nitratos naturales, yodo y litio, tercero en molibdeno y quinto en plata (SONAMI, 2012).

La industria minera procesa millones de toneladas de material al año, donde más del 95% se elimina en forma de rocas estériles y relaves mineros. Los relaves mineros pueden contener metales como hierro, cobre, níquel y zinc, en concentraciones relativamente altas, y ocasionalmente oro y plata. Además, se ha descrito que elementos tóxicos, como el arsénico, pueden estar presente en este tipo de residuos en altas concentraciones.

La exposición de estos relaves tanto al oxígeno como al agua facilita la disolución oxidativa, catalizada por microorganismos, de los minerales de sulfuro que contienen metales, generando aguas residuales ácidas con concentraciones elevadas de metales pesados y sulfato (Falagán y col., 2017). Estas aguas ácidas pueden llegar a contaminar aguas superficiales y aguas subterráneas, ocasionando problemas no sólo para la salud humana sino también para los suelos de cultivo.

Si bien la minería se ha convertido en una actividad económica importante a nivel nacional, esta coexiste geográficamente con la actividad agrícola, lo cual puede llegar a ser una amenaza para el medioambiente, si se realiza una gestión inadecuada de los desechos generados (Agboola y col., 2020).

1.1 Metales pesados

Los metales pesados son elementos químicos con alta densidad (mayor a 4 g/cm^3), masa y peso atómico por encima de 20. Entre ellos se encuentran: bario (Ba), berilio (Be), cobalto (Co), cobre (Cu), estaño (Sn), hierro (Fe), manganeso (Mn), cadmio (Cd), mercurio (Hg), plomo (Pb), arsénico (As), cromo (Cr), molibdeno (Mo), níquel (Ni), plata (Ag), selenio (Se), talio (Tl), vanadio (Va), oro (Au) y zinc (Zn) (Londoño y col., 2016).

Para varias funciones biológicas los seres vivos requieren en límites establecidos de estos metales pesados como micronutrientes, pero un incremento en la concentración puede alterar procesos bioquímicos y/o fisiológicos del organismo causando toxicidad (Londoño y col., 2016).

En Chile el Decreto Supremo N°4, establece normas sobre la concentración máxima permitida de metales en suelos y la aplicación de biosólidos como una enmienda orgánica, esta normativa en relación a los límites máximos de metales en suelos tiene similitudes con los establecido en distintos países, destacando que Nueva Zelanda, México e Italia presenta similitudes geoquímicas con Chile (Secretaría General de la Presidencia de la República, 2019; Neaman y col., 2020; Tapia y col., 2022; Acevedo y col., 2005).

Los ríos del centro-norte de Chile debido a la actividad minera y volcánica, están expuestos a la contaminación con metales tales como cobre, cromo, mercurio, cadmio, molibdeno, plomo y arsénico, al igual que especies químicas tales como el sulfato. Considerando que la actividad minera está liberando en forma continua estos metales a los ríos resulta fundamental evaluar el impacto que tiene la minería en la contaminación del agua que es usada para actividades agrícolas como es la vid (Pizarro y col., 2010).

1.2 Suelos

El suelo es un sistema abierto y dinámico, que está constituido por tres fases: sólida, líquida y gaseosa (Figura 1). La proporción relativa de estos componentes tiene gran influencia tanto en la conducta como en la productividad de los suelos. Entre sus fracciones encontramos una parte inorgánica compuesta de minerales primarios y secundarios, y otra orgánica que consiste en organismos vivos (denominada la biomasa del suelo), en residuos de plantas y de animales en todas las etapas de descomposición (Luzio y col., 2006).

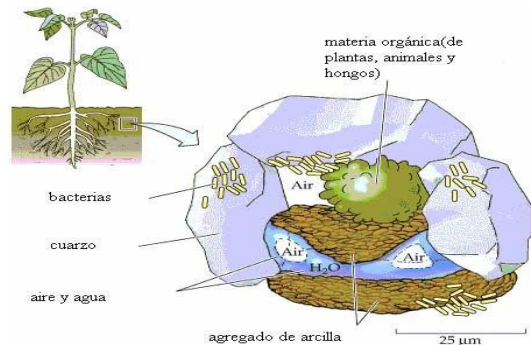


Figura 1. Estructura del suelo.

La materia orgánica del suelo (MOS) se compone de sustancias húmicas y no húmicas, las húmicas son compuestos estables en el suelo, entre los cuales están ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y huminas, estos compuestos tienen grupos funcionales con una alta afinidad por los iones metálicos, formando complejos organometálicos. Se ha descrito que al aumentar la cantidad de MOS aumenta la formación de estos complejos (Acevedo y col., 2005).

El suelo es el recurso natural más importante para la prosperidad y el desarrollo social, el cual actúa como depósito de nutrientes (Tingting y col., 2022). Los metales pesados son componentes clave para mantener la fertilidad del suelo, concentraciones mayores a los límites máximos permitidos pueden afectar negativamente a los suelos y a la biota circundante (Kumar y col., 2019). La determinación de la concentración total del metal presente en los suelos no es un buen indicador del efecto que puede tener sobre la biota, ya que el metal presente puede estar asociado a las distintas fracciones del suelo, como son la fracción mineral, la materia orgánica, entre otros, y de esta distribución dependerá su movilidad a través del perfil del suelo y su adsorción por las plantas. (Peris, 2006).

Sobre la toxicidad de los metales pesados para la salud humana, se ha descrito que a través de la ingesta de alimentos contaminados por metales pesados, estos pueden provocar una disminución de las defensas inmunológicas, retraso del crecimiento intrauterino, deterioro del comportamiento psicosocial, discapacidades asociadas a la desnutrición, una alta prevalencia de cáncer del tracto gastrointestinal superior, dermatitis alérgica de contacto y eczema en humanos (Arora, y col., 2008; Kharazi y col., 2021).

1.3 Región de Coquimbo

Esta región es una zona de transición entre el desierto hiperárido de Atacama y la región mediterránea más húmeda del sur de Chile central. La zona costera se encuentra permanentemente afectada por la Corriente de Humboldt, que es un complejo de flujos de agua oceánica superficial y subsuperficial que nace en el polo sur y se desplaza hacia el norte afectando los valores de temperatura del mar y del aire, bajando la temperatura esperada tierra adentro (Montecinos y col., 2016).

La cuenca hidrográfica del río Choapa pertenece a la IV Región de Coquimbo situándose en la parte sur de la provincia entre las latitudes 31°10' sur y 32°15' sur aproximadamente, abarcando una superficie de 8.124 km². Presenta tres tipos de climas, estos son Clima Templado Frío de Altura, Clima de Estepa Cálido con precipitaciones Invernales y Clima Estepárico Costero o Nuboso. La actividad económica se basa principalmente en la actividad minera dada por la minera cuprífera y en segundo lugar por la actividad agrícola (Ministerio de Obras Públicas, 2004). El clima y el suelo permiten el cultivo de rubros agrícolas intensivos y permanentes tales como frutales y viñas (Ministerio de Obras Públicas, 2004).

1.4 Minera Los Pelambres

El ingeniero William Braden Burford en el año 1914 explora y descubre el yacimiento actualmente conocido como “Los Pelambres”, ubicado en la provincia de Illapel, IV Región de Chile. En 1992 comienza a funcionar esta mina con operaciones a baja escala y en 1999 gracias a las inversiones del consorcio extranjero japonés, el estudio de impacto ambiental y su construcción fue posible que el Complejo Minero Los Pelambres se convirtiera en un nuevo pilar para la minería en Chile y desde entonces ha permanecido activo (Carrasco, 2019).

El Colegio Médico demostró que uno de los tranques de relave ubicado en la zona de estudio estaba contaminando reservas de agua potable del estero de Pupío y el agua potable del pueblo de Caimanes con metales pesados, los cuales se encontraron por encima de la norma chilena. Entre ellos se destaca el manganeso, hierro, mercurio, níquel y molibdeno (Tchernitchin y col., 2012).

Si bien otros estudios indicaron que la minera Los Pelambres no es una fuente directa de metales pesados en la cuenca del río Choapa, en sus sedimentos fue posible encontrar principalmente aluminio, hierro, manganeso, cobre y zinc, de los cuales el cobre, manganeso y zinc pueden tener una mayor importancia ambiental al transferirse a las columnas de agua, dependiendo de las condiciones químicas y físicas de los sistemas agua (Copaja y col., 2014).

1.4 Enmienda orgánica

Una enmienda orgánica es cualquier material orgánico, tales como los abonos animales, desechos orgánicos, biofertilizantes, residuos de cultivos o acondicionadores sintéticos del suelo que al aplicarse mejoran las propiedades fisicoquímicas de los suelos (Hueso y col., 2018). La materia orgánica presente en las enmiendas puede modificar la solubilidad, disponibilidad, distribución y transporte de los metales pesados en los suelos. Diversos estudios han demostrado que la aplicación de enmiendas orgánicas en suelos contaminados con metales es una alternativa de remediación, ya que el metal pesado es inmovilizado, reduciendo así su disponibilidad para la biota circundante (Mohamed y col., 2010).

1.5 Determinación de metales pesados en suelos

La determinación del contenido total de metales pesados en suelos se realiza por medio de una digestión ácida y su posterior cuantificación por técnicas como espectroscopia de absorción atómica (AAS) (Hassan y col., 2020), espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) (Olafisoye y col., 2020), espectrometría de absorción atómica en horno grafito (GFAAS) (Baldo y col., 2020), espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) y espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) (Ennoukh y col., 2017).

Cómo se indicó anteriormente la determinación del contenido de metal total no permite identificarse si el contaminante se encuentra disponible para la biota circundante, para esto se debe identificar la fracción del suelo a la cual se encuentra unido el metal. Para la identificación del contenido de metal presente en las distintas fracciones se usan métodos de extracción secuencial, en los cuales los suelos son tratados con distintos agentes extractantes, y luego en los extractos obtenidos se cuantifica el metal por las técnicas antes mencionadas (Zemberyova y col., 2007).

Existen varios métodos de extracción para evaluar la distribución de metales pesados en suelos y otras matrices como sedimentos, entre ellos están los esquemas de extracción desarrollados por Tessier (Tessier y col., 1979) y Kersten (Kersten y col., 1986) los cuales han sido los más utilizados en matriz suelo (Tabla 1). Debido a la diversidad de procedimientos de extracción secuencial, los resultados obtenidos a menudo no son fácilmente comparables (Álvarez y col., 2002).

Tabla 1. Fracciones de metal determinadas y condiciones experimentales de la extracción secuencial de Tessier.

Etapa	Fracción	Reactivo extractante	Condiciones experimentales
1	Intercambiable	8 mL MgCl ₂ 1M (pH=7)	1 h, 25°C
2	Asociada a los carbonatos	8 mL NaOAc 1M (pH=5 /Ácido Acético (HOAc))	5 h, 25 °C
3	Asociada a los óxidos de Fe y Mn	20 mL NH ₂ OH·HCl 0,04M en HOAc al 25% p/v (pH=2)	6 h, 96 °C
4	Asociada a la materia orgánica	3 mL HNO ₃ 0,02M / 5 mL H ₂ O ₂ al 30% p/v 3 mL H ₂ O ₂ al 30% p/v 5 mL NH ₄ OAc 3,2M	2 h, 85 °C 3 h, 85 °C 30 min, 25 °C
5	Residual	HF-HClO ₄ (5:1)	

Uno de las metodologías más usadas es el esquema de extracción secuencial de tres pasos, conocido como método BCR (Community Bureau of Reference) que se detalla en la tabla 2 (Fernández y col., 2017), este procedimiento discrimina entre fracción soluble en ácido que corresponden a la fracción intercambiable y unida a carbonato, fracción reducible (unida a óxidos) y fracción oxidable (unida a materia orgánica), lo que permite obtener información sobre la disponibilidad de metales pesados en suelos (Mocko y col., 2004).

Tabla 2. Fracciones determinadas y condiciones experimentales de la extracción secuencial BCR.

Etapa	Fracción	Fase nominal	Reactivo extractante, condiciones experimentales
1	Intercambiable, soluble en agua y ácido	Solución del suelo, cationes intercambiables y carbonatos	40 mL Ácido Acético (HOAc) 0,11M, 16h agitación
2	Reducible	Oxohidróxidos de hierro y manganeso	40 mL NH ₂ OH·HCl 0,5 M (pH= 1,5; HNO ₃), 16 h agitación
3	Oxidable	Materia orgánica y sulfuros	Etapa I. 10 mL H ₂ O ₂ 30% p/v, +85 °C, 1h agitación Etapa II. 10 mL H ₂ O ₂ 30% p/v, 1 h digestión + 85 °C, 1h reducción de volumen a pocos mL Etapa III. 50 mL NH ₄ OAc pH=2, 16h agitación
4	Residual	Minerales excepto silicatos	Agua regia-Método ISO 11466 (1995)

El procedimiento de extracción secuencial BCR se basa en el uso de una serie de reactivos, a partir de los cuales es posible identificar las principales asociaciones de los metales pesados en los suelos (Mbodj y col., 2022). La fracción intercambiable extrae de los suelos a los metales pesados lábiles, que corresponden a aquel contaminante más disponible para el medio ambiente. La fracción reducible representa la fracción del metal unida a los óxidos/hidróxidos de hierro y manganeso. La fracción oxidable representa el metal unido a diversas formas de complejos orgánicos y sulfuros, que corresponde a materia orgánica.

En base a lo descrito resulta de gran interés evaluar de qué manera afecta la aplicación de dos enmiendas orgánicas, guano de ave de corral y residuo vitivinícola, a suelos pertenecientes a la región de Coquimbo, cercanos a la Minera Los Pelambres, evaluando cómo éstas pueden modificar la distribución de Cu-Fe-Zn-Mn. La información recopilada puede generar datos y resultados de interés respecto al uso de los residuos que se originan en la región y sobre la remediación de suelos.

1.6 Hipótesis y Objetivos

1.6.1 Hipótesis

La adición de enmiendas orgánicas incrementa la disponibilidad de micronutrientes en suelos de uso vitivinícola.

1.6.2 Objetivo general

Evaluar la disponibilidad de metales en suelos agrícolas tratados con enmiendas orgánicas.

1.6.3 Objetivos específicos

1. Caracterizar fisicoquímicamente suelos provenientes de la provincia del Choapa y de enmiendas orgánicas constituidas por residuos vitivinícolas y guano de ave.
2. Evaluar el efecto de las enmiendas orgánicas y el tiempo de incubación sobre la distribución del metal en la fracción disponible del suelo de acuerdo con el método BCR.
3. Evaluar el efecto de las enmiendas orgánicas sobre el contenido de nutrientes a distintos tiempos de incubación del suelo.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales utilizados:

2.1.1 Reactivos y materiales:

- Acetato de Sodio, Winkler.
- Acetato de Amonio, Winkler.
- Ácido Nítrico 65%, Emsure, Merck.
- Ácido Clorhídrico 37%, Emsure, Merck.
- Ácido Sulfúrico 98%, Emsure, Merck.
- Solución DTPA-CaCl₂-TEA
- Etanol, Megaquim S.P.A.
- Sacarosa, Emsure, Merck.
- Agua destilada.
- Estándares de Zn, Cu, Fe y Mn, Titrisol, Merck.
- Desecador.
- Papel filtro.
- Embudos de vidrio.
- Frascos.
- Bandejas plásticas.
- Frasco Lavador.
- Parafilm.

2.1.2 Equipos e instrumentos:

- Estufa de secado 300°C, WTC, Binder.
- Espectrofotómetro UV/Vis, Unicam.
- Espectrofotómetro de Absorción Atómica, 3110 con llama, Perkin Elmer.
- Centrífuga, Z 382 K, Hermle.
- pH-metro pMX 3000.
- Balanza analítica, precisa 125A, Swiss Quality.
- Balanza granataria, precisa 160M, Swiss Quality.
- Horno microondas, Milestone, mls 1200 mega.

2.2 Métodos de caracterización de suelos seleccionados

2.2.1 Selección del suelo

Se utilizaron muestras de suelo pertenecientes a dos zonas diferentes de Chillipín, comuna de Salamanca, provincia del Choapa, Región de Coquimbo. Se realizó el muestreo para una profundidad de 0-20 cm (1) y 20-40 cm (2) de una parcela de cultivo (P), específicamente en la zona de vid destinada al pisco y de una residencia familiar (R) que contiene vid sin intervención: De cada sitio se recolectaron suelos de tres puntos cercanos (A, B y C; D, E y F). En la Tabla 3 se señalan sus coordenadas y en la Figura 2 se presenta un mapa detallado de ambos sectores.

Tabla 3. Coordenadas y nomenclatura de las muestras seleccionadas.

Zona	Nomenclatura	Profundidad	Coordenadas	
		cm	S	W
<i>Parcela de Cultivo</i>	P-A1	0-20	31°53'22.4952"	70°44'54.0672"
	P-A2	20-40		
<i>Parcela de Cultivo</i>	P-B1	0-20	31°53'22,3944"	70°44'54,1068"
	P-B2	20-40		
<i>Parcela de Cultivo</i>	P-C1	0-20	31°53'22,2900"	70°44'54,1356"
	P-C2	20-40		
<i>Residencia</i>	R-D1	0-20	31°52'59,5128"	70°44'05,9202"
	R-D2	20-40		
<i>Residencia</i>	R-E1	0-20	31°52'59,4768"	70°44'06,0144"
	R-E2	20-40		
<i>Residencia</i>	R-F1	0-20	31°52'59,4768"	70°44'06,1080"
	R-F2	20-40		



Figura 2. Mapa zonas muestreada. Chilepín, Región de Coquimbo.

En la Figura 3, se presenta la parcela de cultivo y como fue el proceso de muestreo, este sector es destinado principalmente a la cosecha de la vid y damascos durante la temporada de noviembre-diciembre, y ocasionalmente material de ripio para construcción en la zona perteneciente al estero. Esta parcela cuenta con un sistema de regadío proveniente del Río Choapa. En la Figura 4, se observa el sector correspondiente a la residencia familiar y su respectivo muestreo, lugar que no posee ninguna intervención o cuidado de cultivos desde el año 2006.

Las muestras fueron recolectadas y transportadas en bolsas de plástico, se disgregaron a mano los terrones de mayor tamaño, se secaron al aire durante cinco días y posteriormente fueron molidas y tamizadas hasta alcanzar un diámetro de partícula menor a 1mm. Se guardaron aproximadamente 1,5 kg de cada muestra en bolsas de plástico para sus respectivas determinaciones (Figura 5).



Figura 3. Parcela de Cultivo y muestreo.



Figura 4. Residencia y muestreo.



Figura 5. Molienda y tamizado de muestras seleccionadas.

2.2.2 Factor de humedad

Se determinó el factor de humedad por pérdida de peso, para ello se masaron aproximadamente 10 g de suelo en un vaso de precipitado de 100 mL, limpio, seco y pre-pesado. Se llevó a estufa para secar durante 24 horas a 105°C, posteriormente fue retirado y se dejó enfriar en un desecador durante 1 hora y finalmente se masó.

El contenido de agua del suelo se calculó según:

$$\text{Agua(\%)} = \frac{a-b}{b-c} \quad (1.1)$$

Donde:

a = masa en g del suelo seco al aire + recipiente

b = masa en g del suelo seco a 105°C+recipiente

c = masa en g del recipiente

Para calcular el factor de corrección por humedad (Fh) se utilizó la siguiente fórmula:

$$Fh = \frac{100 + \text{Agua(\%)}}{100} \quad (1.2)$$

Donde:

Agua(%) = Contenido de agua en el suelo (1.1)

2.2.3 pH

El pH del suelo fue determinado por duplicado, utilizando un pH-metro WTW pMX 3000 con un electrodo combinado de vidrio-calomelano. Se utilizó una suspensión de suelo: H₂O en proporción de 1:2,5. Se añadieron a un tubo de plástico con tapa, se agitaron durante 15 minutos y luego de dejarlos reposar durante 2 horas se determinó su lectura de pH con un tiempo de estabilización de 10 minutos.

2.2.4 Contenido de materia orgánica

Se determinó el contenido de materia orgánica mediante el método Walkley y Black. (Sadzawka y col., 2006; Walkley y Black, 1934). Se prepararon 5 soluciones estándar de sacarosa de concentraciones 2, 5, 10, 20 y 30 mg/mL, posteriormente se agregó 0,5 mL de cada una de ellas a cinco matraces Erlenmeyer de 100 mL, se incluyó un blanco. Se masaron 0,5 g de muestra de suelo y se traspasaron a matraces Erlenmeyer de 100 mL. A cada uno de estos se le añadieron 5 mL de dicromato de sodio 0,5 M y luego 10 mL de ácido sulfúrico, agitando y dejando reposar bajo campana durante 30 minutos. Una vez transcurrido el tiempo se añadieron 30 mL de agua destilada. Finalmente se dejó reposar durante toda la noche y a la mañana siguiente se midió la absorbancia a 600 nm trasladando las soluciones directamente desde el matraz a una cubeta de vidrio, teniendo precaución de no disturbar el sedimento (Figura 6).



Figura 6. Determinación de Carbono Orgánico mediante el procedimiento de Sadzawka y Walkley y Black.

Los datos fueron registrados y posteriormente tratados para obtener el contenido de Carbono Orgánico (%) y la Materia Orgánica (%). El contenido de Carbono Orgánico se obtuvo según las siguientes fórmulas:

-Para suelos de pH > 6,5:

$$\text{Carbono Orgánico(\%)} = \frac{A-B}{10 \times S} \times \left(\frac{1}{Fh} \right) \quad (2.1)$$

Donde:

A: miligramos de carbono en la muestra B: miligramos promedio de carbono en los blancos
S: masa en gramos de la muestra Fh: Factor de humedad de la muestra

-Para suelos de pH ≤ 6,5:

$$\text{Carbono Orgánico(\%)} = \frac{A-B}{10 \times S} \times 1,16 \times \left(\frac{1}{Fh} \right) \quad (2.2)$$

Donde:

A: miligramos de carbono en la muestra B: miligramos promedio de carbono en los blancos
S: masa en gramos de la muestra Fh: Factor de humedad de la muestra
1,16: Factor de relación con el método de titulación (Walkley y Black)

La materia orgánica se determinó según:

$$\text{Materia Orgánica (\%)} = \text{CO (\%)} \times 1,724 \quad (2.3)$$

Donde:

CO (%): Contenido de Carbono orgánico (%) de la muestra

1,724: Factor de Conversión

2.2.5 Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

La CIC fue determinada por medio del método de saturación con acetato de sodio a pH 8,2. La muestra se saturó con acetato de sodio 1 M hasta pH 8,2, se lavó con etanol y el sodio adsorbido se desplazó con acetato de amonio 1 M a pH 7,0. Para ello se masaron 4 g de suelo en tubos de plástico de 50 mL, se añadieron consecutivamente 3 porciones de 33 mL de acetato de sodio a pH 8,2, agitando durante 15 minutos y centrifugando a 3200 rpm durante 15 minutos entre cada una de estas porciones añadidas y desechando la solución utilizada. Luego se añadieron 3 porciones de 33 mL de etanol y se repitió el mismo procedimiento anteriormente mencionado. Finalmente se utilizó acetato de amonio a pH 7,0 en 3 porciones de 33 mL, agitando y centrifugando en las condiciones señaladas, llevando cada una de las porciones a un matraz de 100 mL y aforando con agua destilada (Figura 7). El sodio de las muestras fue cuantificado mediante Espectroscopia de Emisión Atómica (EEA).

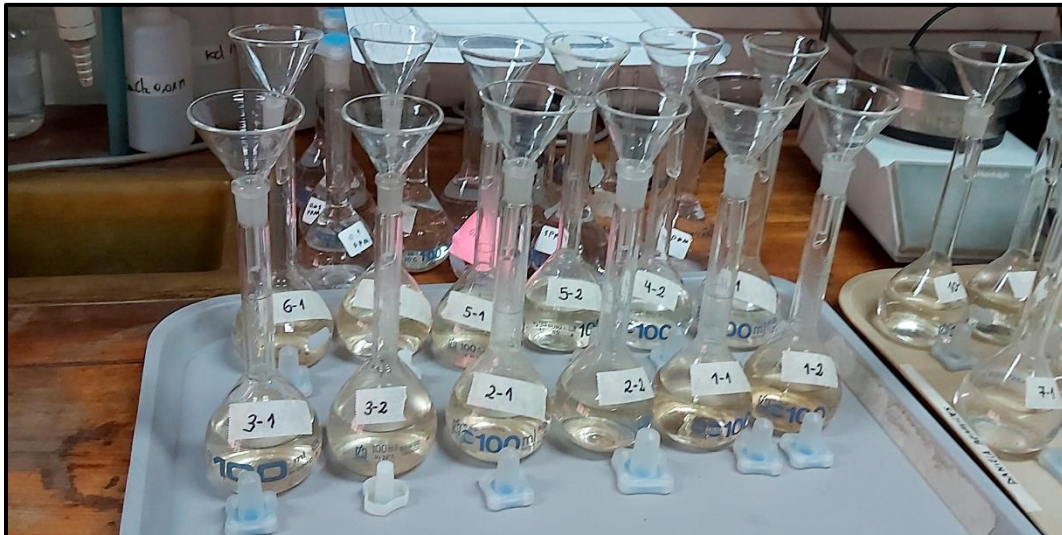


Figura 7. Determinación de Capacidad de Intercambio Catiónico.

Los datos registrados se utilizaron para determinar la Capacidad de Intercambio Catiónico (cmol+/kg) considerando la curva de calibración de lectura v/s los ppm de estándar según la siguiente fórmula:

$$\text{CIC} = \frac{(\text{ppm muestra} - \text{ppm blanco}) \times 0,1 \times D \times Fh \times 0,1}{\text{Kg de suelo} \times \text{PM Na}} \quad (3.1)$$

Donde:

0,1: Volumen de aforo en litros D: Factor de Dilución

Fh: Factor de Humedad de la muestra 0,1: Para convertir de mmol a cmol

PM Na: Peso molecular del sodio

2.2.6 Determinación del contenido de micronutrientes

Se realizó una extracción con Ácido Pentético (DTPA) para determinar la concentración de los micronutrientes Fe, Mn, Zn, y Cu. Se pesaron 5 g de suelo en tubos de plástico, incluyendo 2 blancos, se añadieron 10 mL de solución de DTPA-CaCl₂-TEA (Ácido Pentético-Cloruro de Calcio-Trietilamina) tamponada a pH 7,3, la suspensión se agitó durante 2 horas, se centrifugó por 10 minutos a 3200rpm y finalmente se realizó una filtración simple. Del filtrado se realizó una dilución 1:10 y mediante Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA) con llama se midieron sus concentraciones (Figura 8).



Figura 8. Determinación de micronutrientes mediante extracción con DTPA.

2.2.7 Determinación de la textura de los suelos

La determinación del contenido de arcilla, limo y arena se realizó mediante el método de Bouyoucos (Blakemore y col., 1987). Se masaron 50 g de suelo ($\pm 0,1$ g) en un vaso de precipitado de 1 L. Se añadieron aproximadamente 700 mL de agua destilada y 20 mL de pirofosfato de potasio al 10%, se agitó durante 15 minutos con agitador magnético. Al cumplirse el tiempo el contenido se trasladó del vaso a una probeta de 1000 mL y se completó hasta 1 L con agua destilada (Figura 9).

Se tapó la boca de la probeta con parafilm y se agitó durante 1 minuto, para luego dejar reposar durante 4 minutos exactos y una vez transcurrido este tiempo se midió la temperatura (T_1) y se registró la lectura del hidrómetro (L_1). Se dejó reposar durante 2 horas y tras cumplirse este tiempo se midió nuevamente la temperatura (T_2) y se registró una vez más la lectura del hidrómetro (L_2).

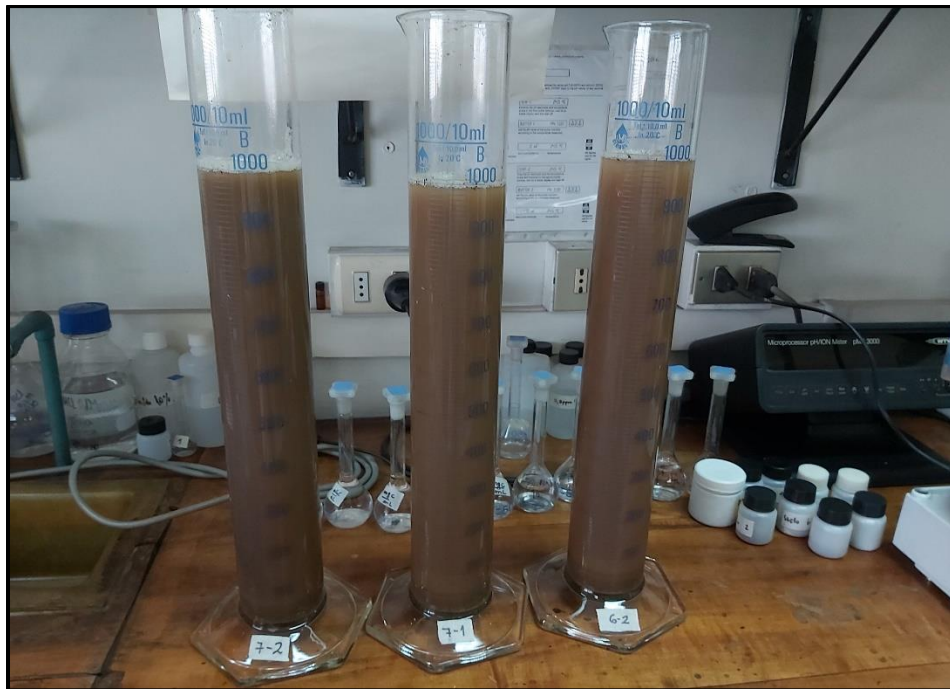


Figura 9. Determinación de textura de suelos, contenido de limo, arcilla y arena mediante el método de Bouyoucos.

A las lecturas del hidrómetro se les aplicó una corrección de temperatura de 0,2 de graduación por cada 1°F por sobre o debajo de 67°F, de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$L_1 \text{ corregida} = L_1 \pm ((T_1 \text{ } ^\circ\text{F} - 67^\circ\text{F}) \times 0,2) \quad (4.1)$$

$$L_2 \text{ corregida} = L_2 \pm ((T_2 \text{ } ^\circ\text{F} - 67^\circ\text{F}) \times 0,2) \quad (4.2)$$

Se suma cuando la $T_n \text{ } ^\circ\text{F}$ es mayor de 67 °F y se resta cuando la $T_n \text{ } ^\circ\text{F}$ es menor de 67°F.

El porcentaje de Arena, Limo y Arcilla se informa según los siguientes cálculos:

$$\% \text{ Arena} = 100 - (L_1 \text{ corregida} \times 2) \quad (4.3)$$

$$\% \text{ Arcilla} = L_2 \text{ corregida} \times 2 \quad (4.4)$$

$$\% \text{ Limo} = 100 - (\% \text{ Arena} + \% \text{ Arcilla}) \quad (4.5)$$

La textura del suelo se obtiene a partir del siguiente gráfico:

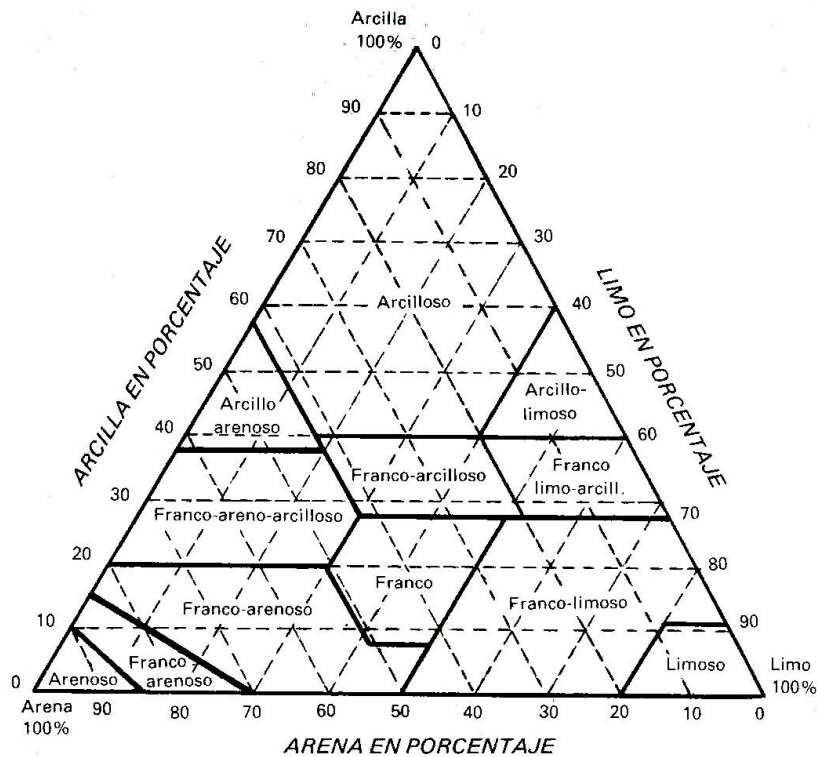


Figura 10. Gráfico para denominación de textura de suelos.

2.3 Metodologías de caracterización de enmiendas orgánicas

2.3.1 Residuo vitivinícola

Se utilizó el residuo disponible en el laboratorio de Química y Bioquímica de suelos, el cual se obtuvo de la viña Cousiño Macul, del Valle del Maipo, este material corresponde a Uva Tinta. El residuo vitivinícola recolectado fue revisado retirando cualquier material ajeno a la uva, luego fue lavado con agua MilliQ y secado a 60°C durante 48 horas, para finalmente ser molido y tamizado como se muestra en la Figura 11 (Yavár, 2017).



Figura 11. Residuo Vitivinícola uva tinta viña Causiño, Macul.

2.3.2 Guano de ave de corral

La segunda enmienda orgánica usada, corresponde a guano de ave de corral proveniente de la comuna de Curacaví, Provincia de Melipilla, Región Metropolitana. Fue conservada y transportada en una bolsa de plástico, para luego disgregar a mano los terrones de mayor tamaño, se secó al aire y posteriormente fue molida y tamizada hasta alcanzar un diámetro de partícula menor a 1 mm (Figura 12).



Figura 12. Guano de Ave de corral.

2.3.3 Factor de humedad de las enmiendas orgánicas

El factor de humedad y el contenido de agua del guano de ave se determinaron por pérdida de peso de agua, tal como el procedimiento mencionado en el punto 2.2.2.

2.3.4 Contenido de materia orgánica de enmiendas orgánicas

Se determinó el contenido de materia orgánica al guano de ave de corral mediante el procedimiento de Walkley y Black. (Sadzawka y col., 2006; Walkley y Black, 1934) mencionado en el punto 2.2.4, para ello se masaron 0,05 g de muestra.

2.4 Incubación y metodologías de caracterización de suelos seleccionados

Se realizó la incubación de los suelos estudiados por un periodo de 45 días, adicionando tanto del residuo vitivinícola (R) como del guano de ave (G), en dos dosis de estas enmiendas para cada uno (D1) y (D2), cada mezcla se realizó en duplicado para los suelos seleccionados (IA) y (IB). Terminado el tiempo de incubación los suelos fueron secados al aire, molidos y tamizados para realizar los respectivos ensayos de caracterización (Figura 13 y Figura 14).



Figura 13. Muestras incubadas durante 45 días en frascos de plástico.

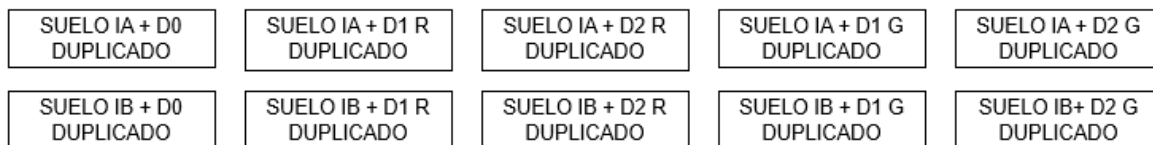


Figura 14. Esquema de las diez unidades experimentales realizadas.

2.4.1 Factor de Humedad de los suelos incubados

Una vez transcurrido el periodo de incubación se determinó El factor de humedad y el contenido de agua para cada una de las muestras incubadas por pérdida de peso de agua, tal como el procedimiento mencionado en el punto 2.2.2.

2.4.2 Materia Orgánica de los suelos incubados

Se determinó el contenido de materia orgánica a las muestras incubadas una vez transcurridos los 45 días por método de Sadzawka y el procedimiento de Walkley y Black. (Sadzawka y col., 2006; Walkley y Black, 1934) mencionado en el punto 2.2.4, para ello se masaron 0,4 g de muestra para el suelo control y aquellos que contenían guano de ave, mientras que 0,3 g para las muestras incubadas con residuo vitivinícola.

2.4.3 Determinación de concentración pseudototal de metal en el suelo para suelos incubados

Se masaron 150 mg de suelo en una navecilla plástica en balanza analítica y se trasladaron a un vaso de teflón del equipo de microondas, se añadieron 6 mL de agua regia (HNO_3 65%: HCl 37% 1:3 (v/v)) y se realizó la digestión de la muestra utilizando el programa: 5 min. a 250 W, 5 min. a 400 W, 10 min. a 500 W y Venteo (Figura 15). Se dejó enfriar el rotor en un baño de agua hasta alcanzar la temperatura ambiente. El contenido de los vasos se traspasó cuantitativamente a matraces aforados de 25 mL, añadiendo agua MilliQ hasta completar el aforo y finalmente las soluciones fueron filtrados y almacenados en frascos plásticos. Para la cuantificación mediante Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA) con llama se realizó una dilución 1:10 y 1:100 (Figura 16).



Figura 15. Determinación de contenido pseudototal de metales utilizando un equipo de microondas.

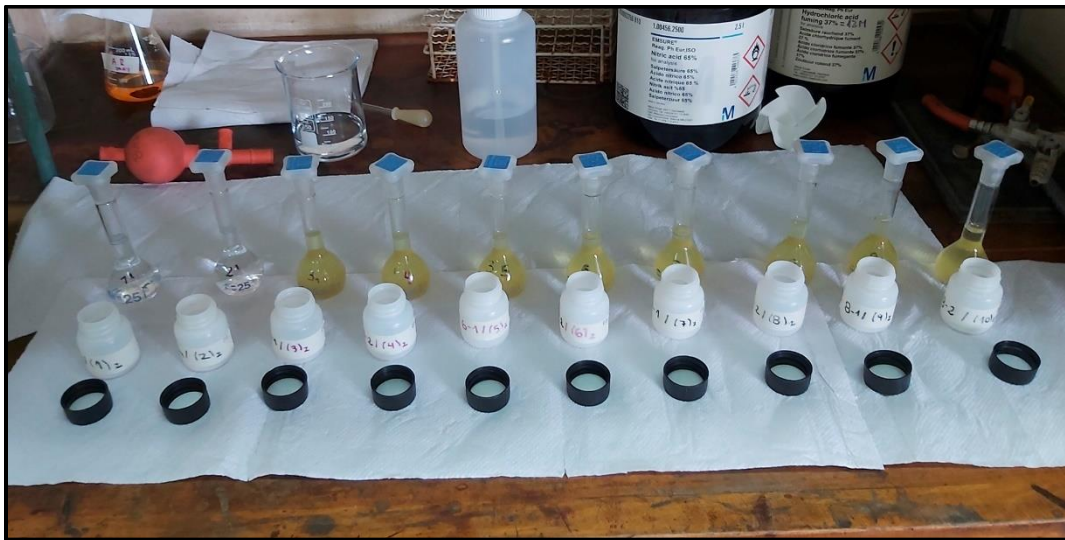


Figura 16. Preparación de muestras para determinar el contenido pseudototal de metales mediante EAA con llama.

2.4.4 Contenido de micronutrientes de suelos incubados

Se determinó el contenido de micronutrientes Fe, Cu, Zn y Mn para las muestras de suelo incubadas una vez transcurridos los 45 días según el procedimiento descrito en el punto 2.2.6.

2.4.5 Contenido de metal disponible en los suelos incubados

Se realizó sólo la primera etapa del método BCR (Tabla 4) para las muestras de suelo y suelo enmienda, incubadas, utilizando 1 g de muestra en tubos de plástico de 50 mL y se añadieron 20 mL de Ácido Acético 0,11 M, dejando agitar por 16 horas y posteriormente por 15 minutos en centrifuga a 3000 rpm. El líquido fue filtrado para posteriormente determinar el metal en esta etapa mediante EAA (Luo y col., 1998).

Tabla 4. Descripción de la etapa del método BCR utilizado.

<i>Etapa</i>	Fracción	Fase nominal	Reactivo extractante, condiciones experimentales
1	Intercambiable, soluble en agua y ácido	Solución del suelo, cationes intercambiables y carbonatos	40 mL Ácido Acético (HOAc) 0,11M, 16h agitación

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Resultados caracterización de suelos

3.1.1 Descripción de muestras, datos y nomenclatura utilizada

Los suelos muestreados corresponden a tres zonas cercanas de una parcela de cultivo (P) y una residencia vacacional (R), para dos profundidades diferentes (0-20 cm y 20-40 cm). La residencia fue muestreada con el fin de tener un suelo control, el cual estuviera ubicado en una zona relativamente cercana al sitio de principal interés.

Se utilizó la siguiente nomenclatura para identificar los suelos muestreados:

- P: Parcela de cultivo.
- A, B y C: Muestras correspondientes a los 3 puntos muestreados de la parcela de cultivo.
- ABC: Mezcla compuesta de las muestras A, B y C de parcela cultivo.
- R: Residencia.
- D, E y F: Muestras correspondientes a diferentes puntos de la residencia.
- 1: Correspondiente a la profundidad 0-20 cm.
- 2: correspondiente a la profundidad 20-40 cm.

3.1.2 Propiedades físicas

Se evaluó el factor de humedad (Fh) de los suelos muestreados para presentar los resultados en base seca, los suelos no mostraron una diferencia superior al 0,1% en el Fh en ambas zonas de interés (Gráfico 1).

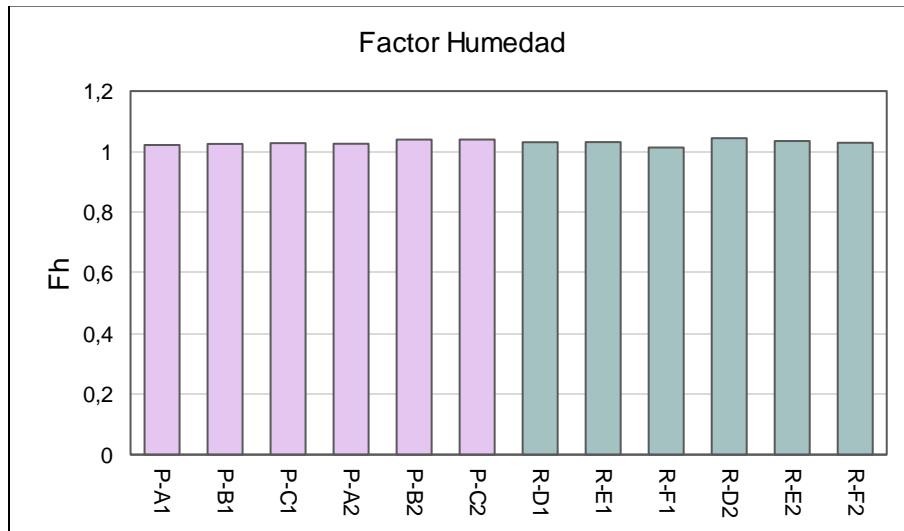


Gráfico 1. Factor de humedad obtenido para las muestras correspondientes a las dos zonas estudiadas.

Se determinó el contenido porcentual de arena, arcilla y limo sólo para las muestras correspondientes a la parcela de cultivo, considerando que es la zona de interés, donde se cultiva la vid. Según los resultados obtenidos (Gráfico 2) el contenido de arena para todas las muestras fue alrededor del 80% para arena, 10% de arcilla y 10% de limo, correspondiente a un suelo Franco Arenoso (Tabla 9. ANEXO). Se ha descrito que suelos en los cuales se cultiva la vid, en la región del Maule presentan una textura Franco Arenosa (Gutiérrez y col., 2018), así como también suelos de las regiones de Atacama, Valparaíso y Metropolitana (Pérez y col., 2019).

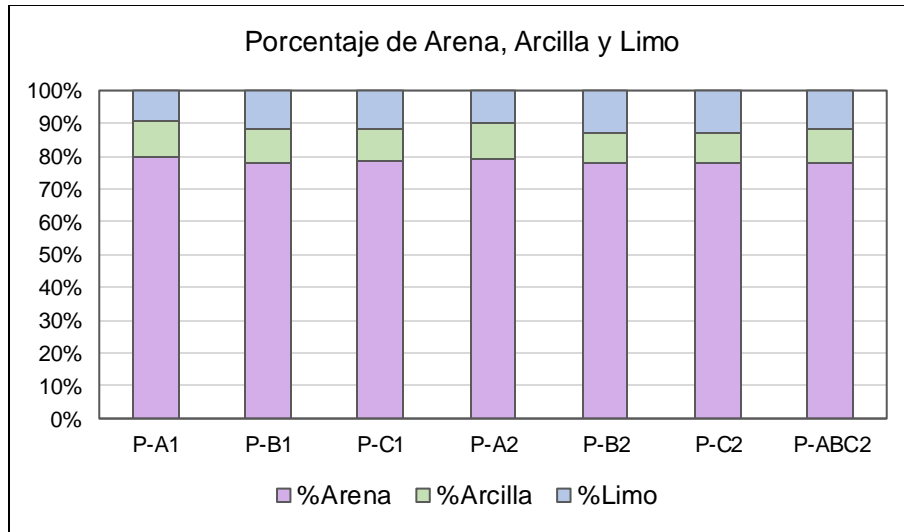


Gráfico 2. Contenido de arena, arcilla y limo para muestras de parcela de cultivo.

3.1.3 Propiedades químicas

Los valores de pH (Gráfico 3) para la parcela de cultivo presentan un valor entre 6,4 y 6,7 mientras que para la residencia entre 6,9 a 7,4. En el caso de la parcela de cultivo estos valores de pH son mayores para la profundidad 0-20 cm y ligeramente menores en la profundidad 20-40 cm, mientras que para la residencia es totalmente opuesto.

Estos resultados se aproximan a los reportados por estudios de suelos en Chile de la región de Coquimbo, en los cuales el valor de pH varía alrededor de 7,9 para parques urbanos de las ciudades de La Serena y Coquimbo (Vega y col., 2022) y entre 6,7 - 7,8 para la región de Valparaíso en zonas aledañas al complejo industrial Ventanas (De Gregori y col., 2003).

Los suelos de la residencia (R) no han sido intervenidos ni tratados desde el año 2006, mientras que los suelos de la parcela (P) han sido utilizados para la cosecha y siembra de la vid desde aproximadamente el mismo periodo de tiempo. Las diferencias observadas de los valores de pH de ambas zonas y profundidades sugieren que el tratamiento aplicado a los suelos de la parcela modificó el pH, a valores menores a 6,7.

El pH del suelo controla la solubilidad, movilidad y biodisponibilidad de elementos, y determina la distribución de los elementos entre fase sólida y líquida del suelo a través de reacciones de precipitación-disolución (Neina, 2019).

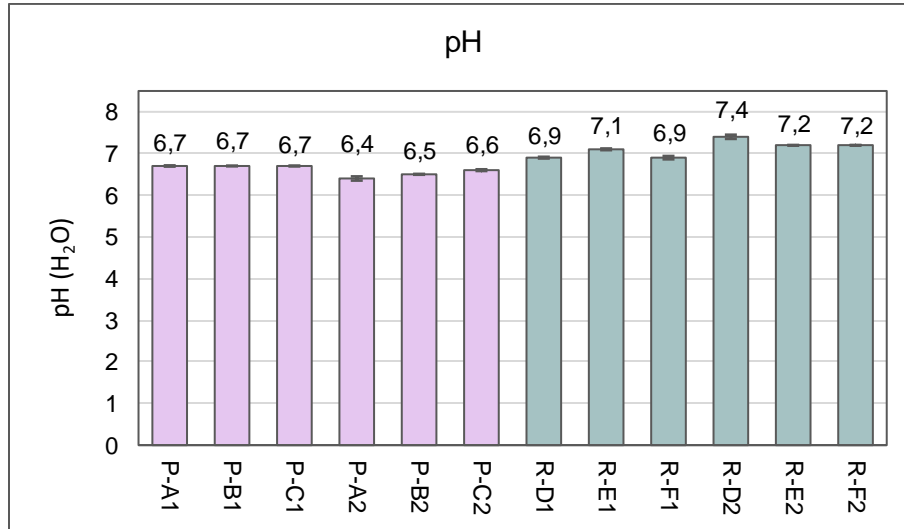


Gráfico 3. Valor de pH en agua obtenido para las muestras correspondientes a las dos zonas estudiadas.

Los resultados obtenidos del contenido de micronutrientes presentes en los suelos de la parcela de cultivo (Gráfico 4) dan cuenta de una concentración en un orden decreciente para Mn-Fe-Cu-Zn, los valores para Zn están entre 0,1 - 1,4 mg/kg ss; 6,0 - 8,7 mg/kg ss para Cu; 13,0 - 25,0 mg/kg ss para Fe y 12,0 - 36,9 mg/kg ss para Mn. El mayor contenido Cu, Fe y Mn se determinó en la muestra P-B1, que corresponde al primer punto de muestreo que se ubica cercano al canal de regadío. Se observó que la concentración de micronutrientes fue mayor en la profundidad de suelo correspondiente a 0-20 cm.

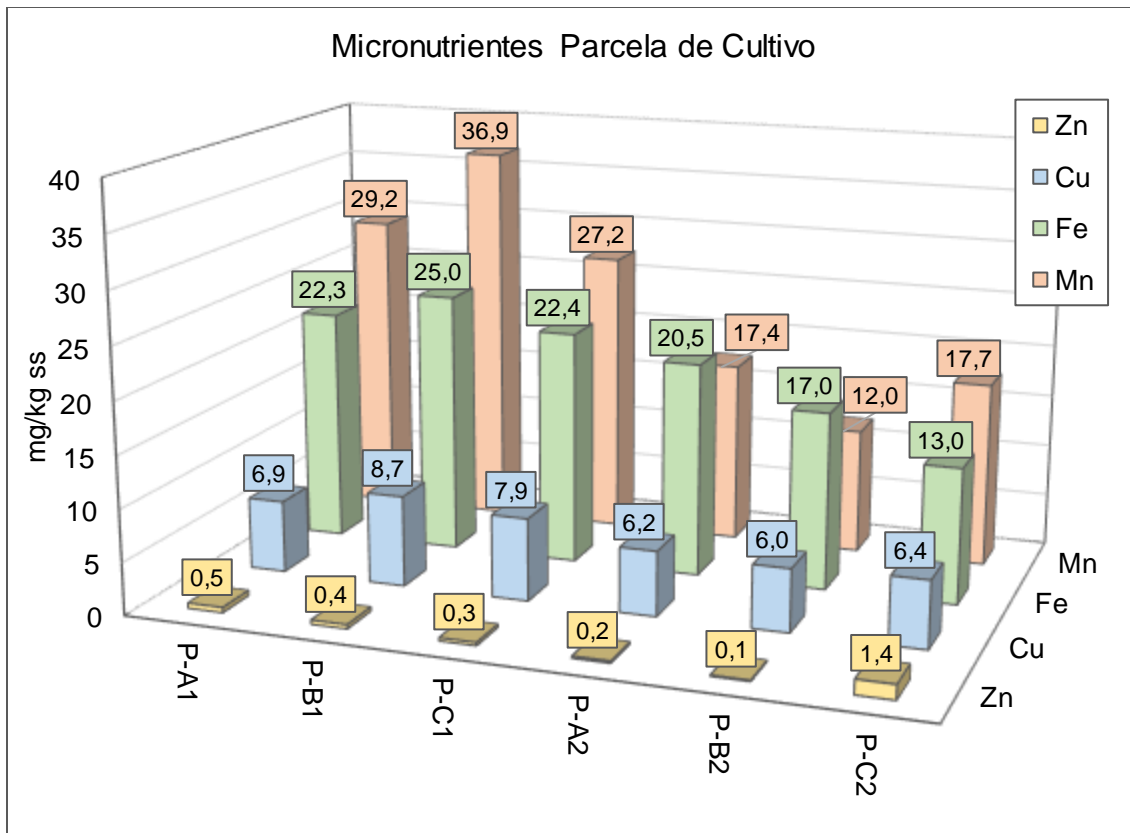


Gráfico 4. Contenido de micronutrientes obtenidos y estudiados para las muestras de la parcela de cultivo en ambas profundidades.

Con respecto al suelo R, el contenido de micronutrientes no presentó una tendencia clara (Gráfico 5). La cantidad de Zn, Cu, Fe y Mn oscilaron entre 3,2 y 6,4 mg/kg ss; 5,0 y 6,1 mg/kg ss; 9,4 y 16,1 mg/kg ss y 2,1 y 15,3 mg/kg ss, respectivamente. Se puede destacar que la muestra R-D1 tiene una mayor cantidad de Cu y R-F1 un mayor contenido de Mn. Al comparar ambos sectores de muestreo se determinó que las muestras de P presentan un menor contenido de zinc en comparación con las muestras R, mientras que su contenido de Cu es mayor tal como el contenido de Fe. Por otro lado, la concentración de Mn es casi tres veces mayor para P en comparación con R.

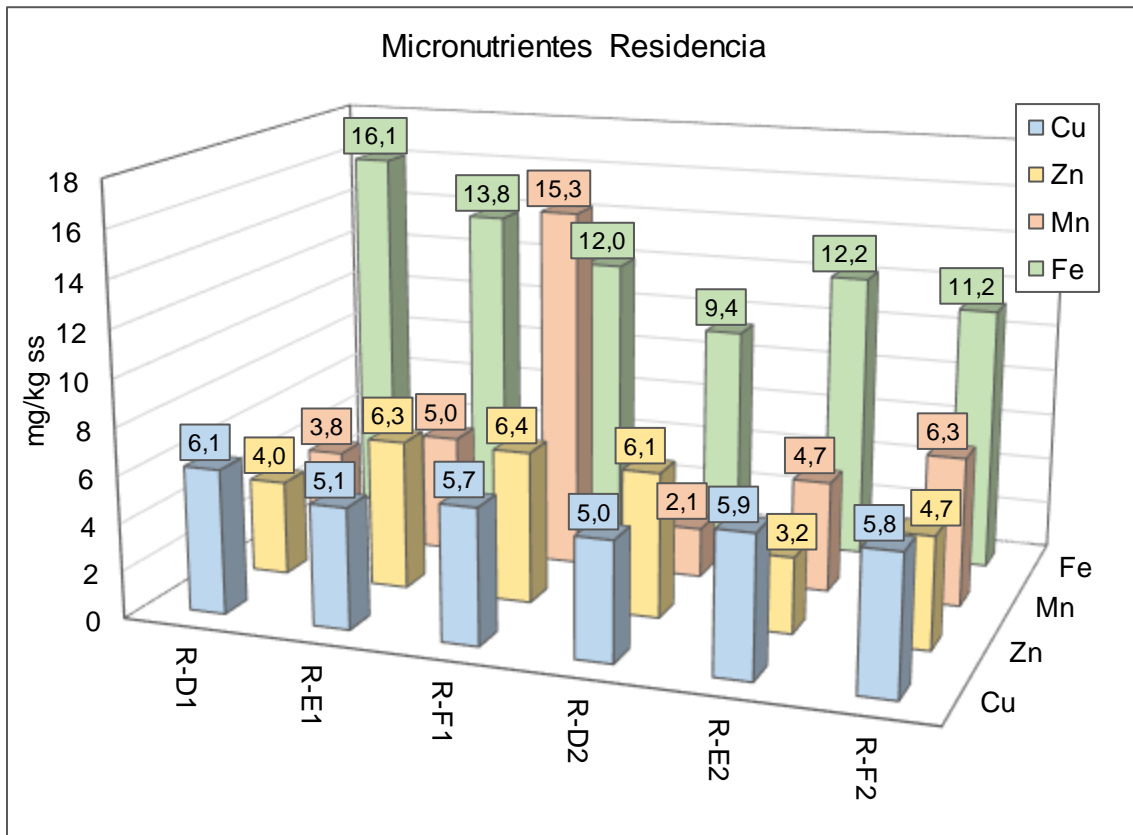


Gráfico 5. Contenido de micronutrientes obtenidos y estudiados para las muestras correspondientes a la residencia para ambas profundidades.

El contenido de materia orgánica se determinó para ambas zonas estudiadas (Gráfico 6), el suelo P presentó un contenido de materia orgánica entre 2,8% a 5,3%, mientras que para R fue entre un 2,0% a 3,3%, siendo el contenido de materia orgánica casi el doble para la P en comparación con R, en la profundidad 0-20 cm.

La cuenca del río de Aconcagua en la Región de Valparaíso se caracteriza por ser una zona agrícola y con presencia de industrias mineras, en estudios anteriores se analizó la distribución de la materia orgánica en suelos con varios cultivos, entre estos la vid, reportándose un contenido de materia orgánica 0,9% y 15% (Aguilar y col., 2011), se considera una materia orgánica abundante en suelos con contenido mayor al 2% (Julca y col., 2006).

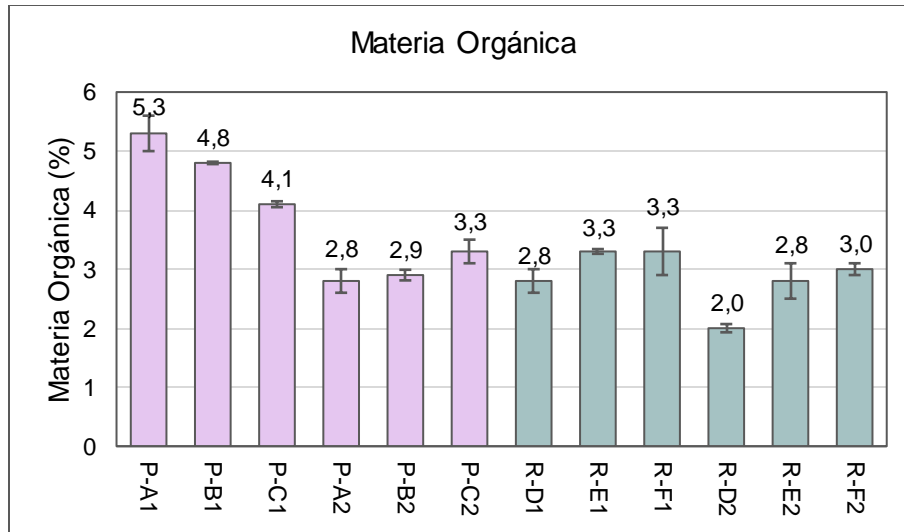


Gráfico 6. Contenido de materia orgánica porcentual obtenido para las muestras de ambas zonas estudiadas.

Los resultados de la CIC de las muestras estudiadas reportaron un incremento para la muestra de suelo de la residencia de profundidad 20-40 cm (R-D2) y un valor menor para la muestra de suelo de la residencia de profundidad 0-20 cm (R-F1, Gráfico 7). Se aprecia que en el caso de suelos proveniente de la parcela (P) los valores son mayores a la profundidad 0-20 cm, la CIC permite evaluar la fertilidad, valores mayores a 40 cmol+/kg definen a un suelo con una alta fertilidad (Fernández y col., 2006).

Se ha reportado en estudios realizados en sectores como Laguna Verde, Renca, Huasco y Ventana cercanos a industrias de quema de carbón, que la CIC determinada varió entre 9 y 23 cmol+/kg (Pérez y col., 2019). Se ha descrito que, para suelos con bajos contenidos de arcilla, tal como los suelos estudiados, la CIC dependerá del contenido de materia orgánica (Ross, 2023). La CIC para el suelo profundidad 0-20 cm de la parcela de cultivo fue en promedio de 21cmol+/kg, mientras que para la residencia es de 16,3 cmol+/kg, donde el contenido de materia orgánica fue mayor para el suelo P 0-20 cm, lo que indica que los suelos de P y R son dos zonas totalmente diferentes en cuanto a sus usos y tratamientos.

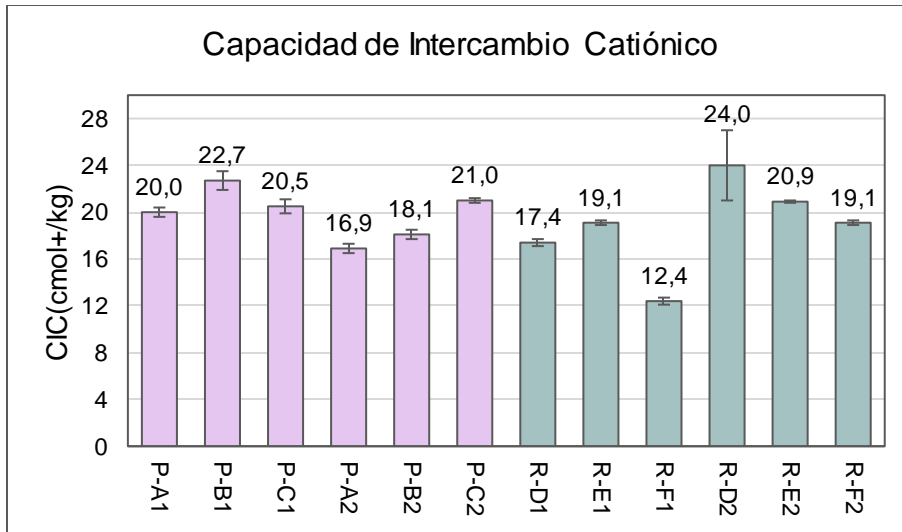


Gráfico 7. CIC obtenida para las muestras de ambas zonas estudiadas.

3.2 Resultados caracterización enmienda orgánica

3.2.1 Descripción de muestras, datos y nomenclatura utilizada

Para el estudio se utilizará la siguiente nomenclatura para identificar las enmiendas orgánicas utilizadas:

R: Residuo Vitivinícola

G: Guano de Ave de corral.

3.2.2 Datos previamente registrados y obtenidos

Las enmiendas usadas en este estudio fueron previamente analizadas por el grupo de investigación, donde los resultados obtenidos se presentan en la tabla 5. La enmienda R tiene un contenido de materia orgánica de un 98%, con un pH ácido a diferencia del guano con un 62% de materia orgánica.

Tabla 5. Datos obtenidos para Guano de Ave de corral y valores registrados para Residuo Vitivinícola.

	R ^(a)	G
Factor Humedad	1,05	1,05
Contenido Agua (%)	4,97	5,18
pH (H ₂ O)	3,91	6,36 ^(b)
Materia Orgánica (%)	98	61,8

^(a) Biosorción de Cadmio, Cobre y Plomo en residuos vitivinícolas modificados y su aplicación en aguas residuales tratadas. (Yávar, 2017).

^(b) Efecto de la Materia Orgánica disuelta de enmienda de origen animal (Guano de Ave) sobre la movilidad de PCB en suelos. (Gálvez, 2023).

3.3 Resultados de la Incubación

3.3.1 Proceso de Incubación

Se seleccionaron sólo los suelos de la parcela para realizar las incubaciones, considerando los objetivos establecidos y por tratarse de la zona de cultivo de interés. La incubación fue realizada durante 45 días, manteniendo la humedad de campo durante este periodo. Se realizó un análisis de varianza (ANOVA) de los valores de pH de los 3 puntos de muestreo, con el objetivo de evaluar la posibilidad de trabajar con una muestra compuesta representativa de los suelos P de profundidad 0-20 cm (Ejemplo en Tabla 15 de Anexo A) los resultados dieron cuenta de diferencias significativas entre los 3 puntos de muestreo, razón por la cual no es posible usar una muestra compuesta para el estudio, por lo que se decidió seleccionar el suelo P-B1 (más cerca del canal de regadío) para realizar las incubaciones por presentar un mayor contenido de Cu (Gráfico 4 y Tabla 8 en Anexo A). En el caso de las muestras de suelo de profundidad 20-40 cm, a través del test ANOVA se determinó que no existen diferencias significativas entre los pH de los 3 puntos de muestreo, razón por la cual se obtuvo una muestra compuesta a partir de los suelos P-A2, P-B2 y P-C2, denominada P-ABC2 la cual fue incubada.

Para la incubación se utilizaron dos dosis de enmienda orgánica, que corresponden a 100 y 200 toneladas por hectárea, estas dosis fueron determinadas considerando la dosis máxima de biosólido que permite el Decreto Supremo N°4 (Secretaría General de la Presidencia de la República, 2009). Una dosis correspondió a 2,25 g de enmienda y la otra a 4,5 g de enmienda. A continuación, se presenta la nomenclatura utilizada para las 10 unidades experimentales por tiempo de incubación:

- IA: Incubación de suelo P muestra B para profundidad 1.
- IB: Incubación de parcela de cultivo mezcla de las muestras A, B y C para profundidad 2.
- R: Residuo Vitivinícola
- G: Guano de Ave de corral.
- D1: Dosis de 2,25 g de enmienda orgánica (100 ton/ha).
- D2: Dosis de 4,5 g de enmienda orgánica (200 ton/ha).

3.3.2 Propiedades físicas

El factor de humedad fue determinado para las muestras incubadas con el fin de expresar los resultados en base seca (Gráfico 8). Estos valores fueron relativamente similares, por lo que sugiere que la incubación fue realizada bajo condiciones controladas.

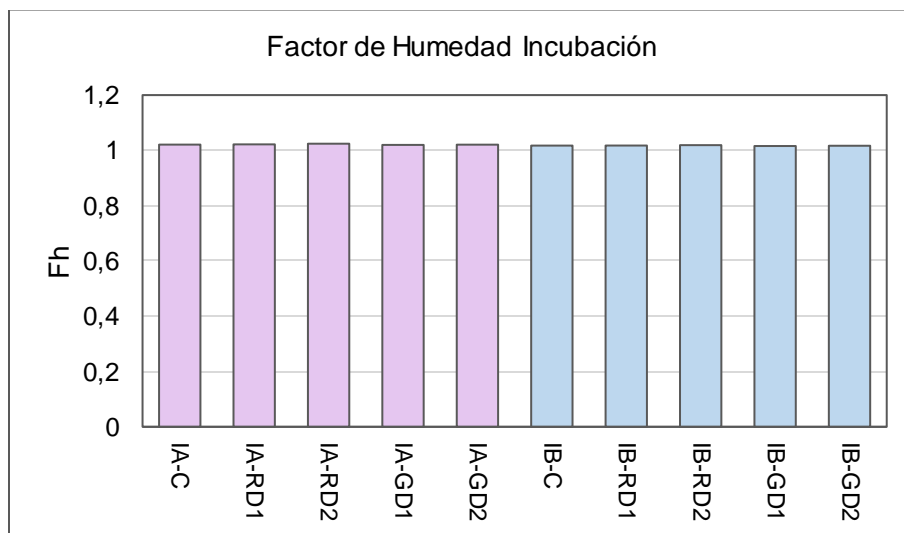


Gráfico 8. Factor de humedad de las muestras tras la incubación.

(IA suelo 0-20 cm; IB suelo 20-40 cm; C: Control; RD1: Residuo vitivinícola dosis 100 ton/ha; RD2: Residuo vitivinícola dosis 200 ton/ha; GD1: Guano dosis 100 ton/ha; GD2: Guano dosis 200 ton/ha)

3.3.3 Propiedades químicas

Se evaluó el pH (Gráfico 9) para las muestras tras su incubación. El suelo P-B1 incubado (IA) presentó un valor de pH control de 6,8, el guano de ave (G) para ambas dosis utilizadas generó un alza de pH a 7,5 luego de 45 días de incubación, mientras que para el residuo vitivinícola (R) no existió un alza significativa al aplicar la dosis 2 (200 ton/ha). El pH del suelo control de la parcela profundidad 20-40 cm (P-ABC2) sin enmienda incubado (IB) fue de 6,7, el residuo vitivinícola (R) generó un alza de pH para sus dos dosis utilizadas, al igual que el guano de ave (G), pero este último destaca por incrementar el pH a 7,6 y 7,5 para su dosis 100 (D1) y 200 ton/ha (D2), respectivamente.

El uso de ambas enmiendas orgánicas aumentó de forma similar el pH para sus dos dosis en muestras de suelo a ambas profundidades, donde la enmienda de guano de ave de corral presentó un mayor incremento. Los resultados obtenidos concuerdan con estudios en los cuales indican que el uso de fertilizantes minerales disminuye el valor de pH de los suelos a diferencia de enmiendas orgánicas tales como el estiércol (Birkhofer y col., 2008).

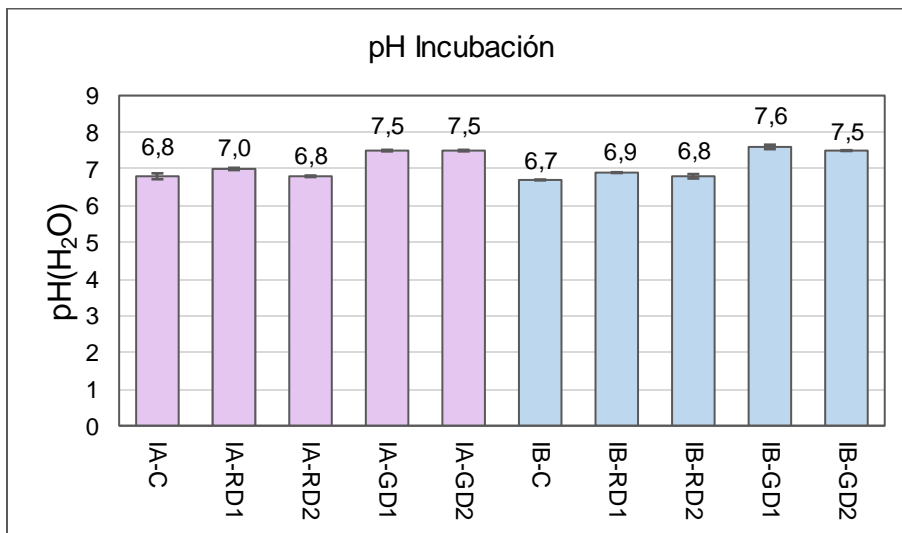


Gráfico 9. Valores de pH en agua para las muestras incubadas

(IA suelo 0-20 cm; IB suelo 20-40 cm; C: Control; RD1: Residuo vitivinícola dosis 100 ton/ha; RD2: Residuo vitivinícola dosis 200 ton/ha; GD1: Guano dosis 100 ton/ha; GD2: Guano dosis 200 ton/ha)

El contenido de materia orgánica (Gráfico 10) presentó un incremento en comparación con las muestras control tras la adición de las enmiendas orgánicas, donde se aprecia un mayor efecto para la dosis 2 (D2) de ambas enmiendas, siendo el residuo vitivinícola (R) el que produce un mayor incremento para ambos suelos incubados en comparación con el guano de ave de corral (G), lo cual coincide con estudios reportados al usar enmiendas orgánicas como estiércol (Birkhofer y col., 2008). Se determinó que el incremento del contenido de materia orgánica es directamente proporcional al contenido de carbono orgánico de la enmienda y la dosis aplicada.

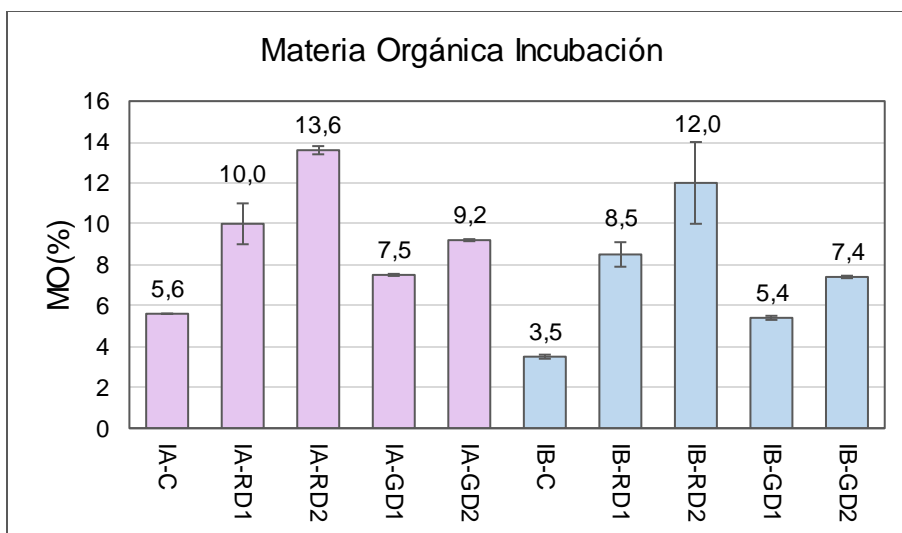


Gráfico 10. Materia orgánica porcentual de las muestras incubadas.

(IA suelo 0-20 cm; IB suelo 20-40 cm; C: Control; RD1: Residuo vitivinícola dosis 100 ton/ha; RD2: Residuo vitivinícola dosis 200 ton/ha; GD1: Guano dosis 100 ton/ha; GD2: Guano dosis 200 ton/ha)

Los resultados de la determinación del contenido pseudototal de metales en el suelo P-B1 de profundidad 0-20 cm se presentan en el gráfico 11, donde se determinó que la concentración en orden decreciente fue Fe- Mn- Cu- Zn mg/kg ss. Se aprecia que para estos cuatro elementos las enmiendas orgánicas añadidas en ambas dosis no incrementan el contenido pseudototal, a excepción del hierro al utilizar guano de ave (G2) como enmienda en su dosis de 200 ton/ha.

Antes de iniciar este estudio se analizaron muestras de aguas del canal del regadío, donde las concentraciones encontradas de Cu fueron elevadas, por lo que se predecía que el suelo del sector de muestreo podría tener elevadas concentraciones de este metal pesado, debido a la cercanía con la Minera los Pelambres, la cual a través de los desechos que genera o los sitios de almacenaje de residuos podría contaminar los ríos usados en la actividad agrícola de la zona, pero el estudio realizado dio cuenta que la concentración obtenida de metales Cu, Fe, Mn y Zn en los suelos están bajo la normativa vigente (Decreto Supremo N°4).

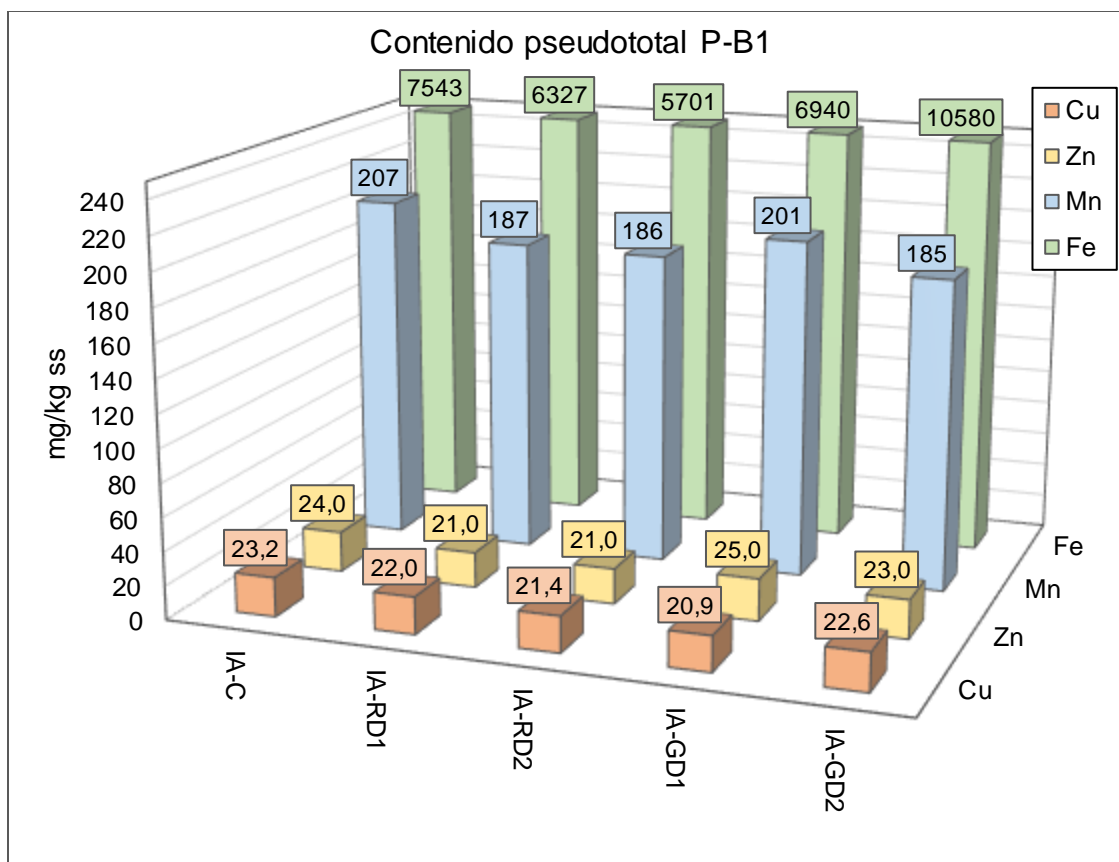


Gráfico 11. Contenido pseudototal de metales obtenido para las muestras incubadas correspondientes al suelo P-B1.

(IA suelo 0-20 cm; C: Control; RD1: Residuo vitivinícola dosis 100 ton/ha; RD2: Residuo vitivinícola dosis 200 ton/ha; GD1: Guano dosis 100 ton/ha; GD2: Guano dosis 200 ton/ha)

Los resultados del contenido de micronutrientes de los suelos 0-20 cm con enmienda tras la incubación se presentan en el Gráfico 12. El contenido de Cu, Mn y Fe aumentó con la adición de ambas enmiendas orgánica, mientras que el Zn aumentó al añadir guano de ave en su dosis 2. Se aprecia que el mayor incremento se genera al utilizar la dosis de 200 ton/ha, donde Fe y Mn incrementan en mayor proporción al utilizar el residuo vitivinícola (R), mientras que el Cu al usar guano de ave (G).

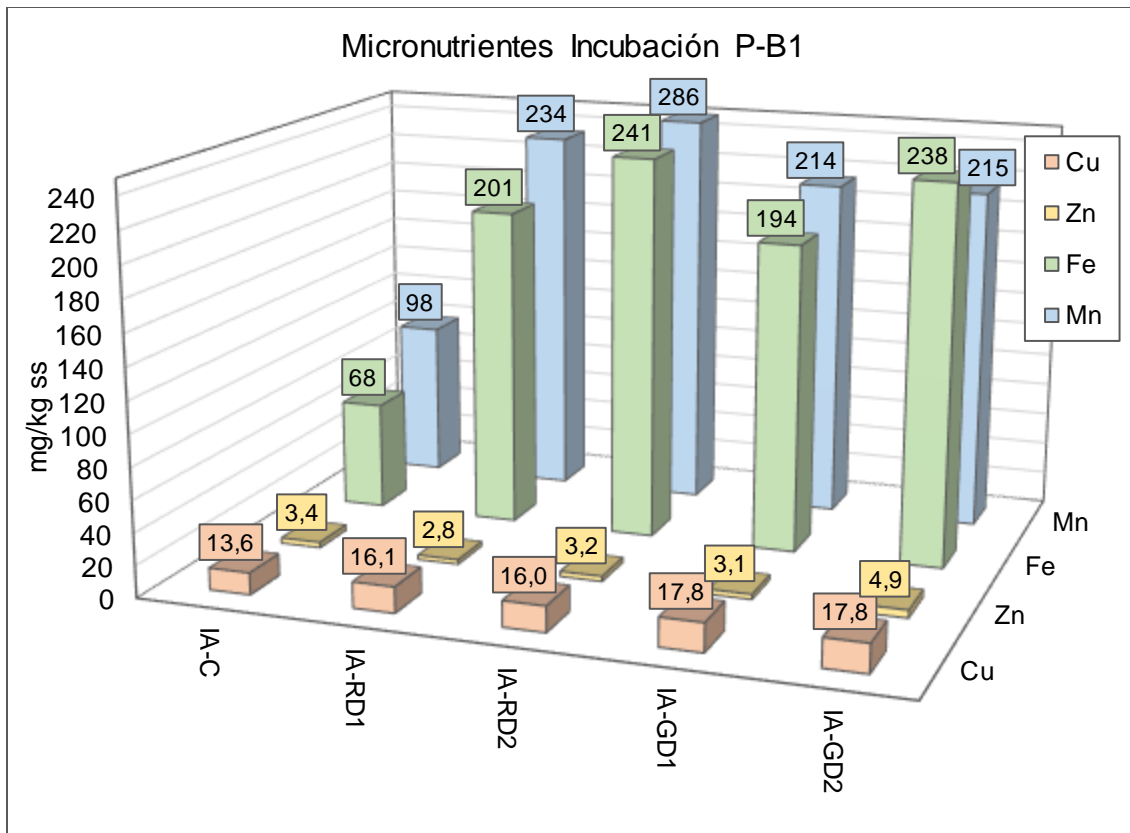


Gráfico 12. Micronutrientes obtenidos tras la incubación realizada a las muestras de suelo P-B1 con residuo vitivinícola y guano de ave.

(IA suelo 0-20 cm; C: Control; RD1: Residuo vitivinícola dosis 100 ton/ha; RD2: Residuo vitivinícola dosis 200 ton/ha; GD1: Guano dosis 100 ton/ha; GD2: Guano dosis 200 ton/ha)

Los resultados del contenido de Cu, Mn, Fe y Zn en la fracción disponible de los suelos 0-20 cm incubados se presentan en el gráfico 13, esta fracción corresponde al contenido de Fe, Mn, Cu y Zn obtenido tras realizar la extracción correspondiente a la etapa I del método BCR, el suelo P-B1 presentó un orden creciente en las concentraciones de los elementos Cu, Zn, Fe y Mn mg/kg ss.

Al añadir las enmiendas orgánicas el contenido de estos metales incrementó. Para el Cu la adición de enmienda incrementó 3 veces la concentración del metal presente en la fracción disponible, pero no varió significativamente entre el residuo vitivinícola y el guano de ave en sus dos dosis, lo que da cuenta que las enmiendas aplicadas en este estudio no generan un incremento en la concentración de Cu que pueda ser considerado tóxico, independiente de la cantidad añadida, ya que su fracción disponible no varía con las dosis usadas.

Si bien el contenido de Zn, Mn y Fe incrementa al añadir enmiendas orgánicas, las concentraciones de Zn y Mn en la fracción disponible incrementaron en mayor proporción al añadir el guano de ave en su dosis de 200 ton/ha (D2), mientras que para el Fe al aplicar el residuo vitivinícola en dosis de 100 ton/ha (D1).

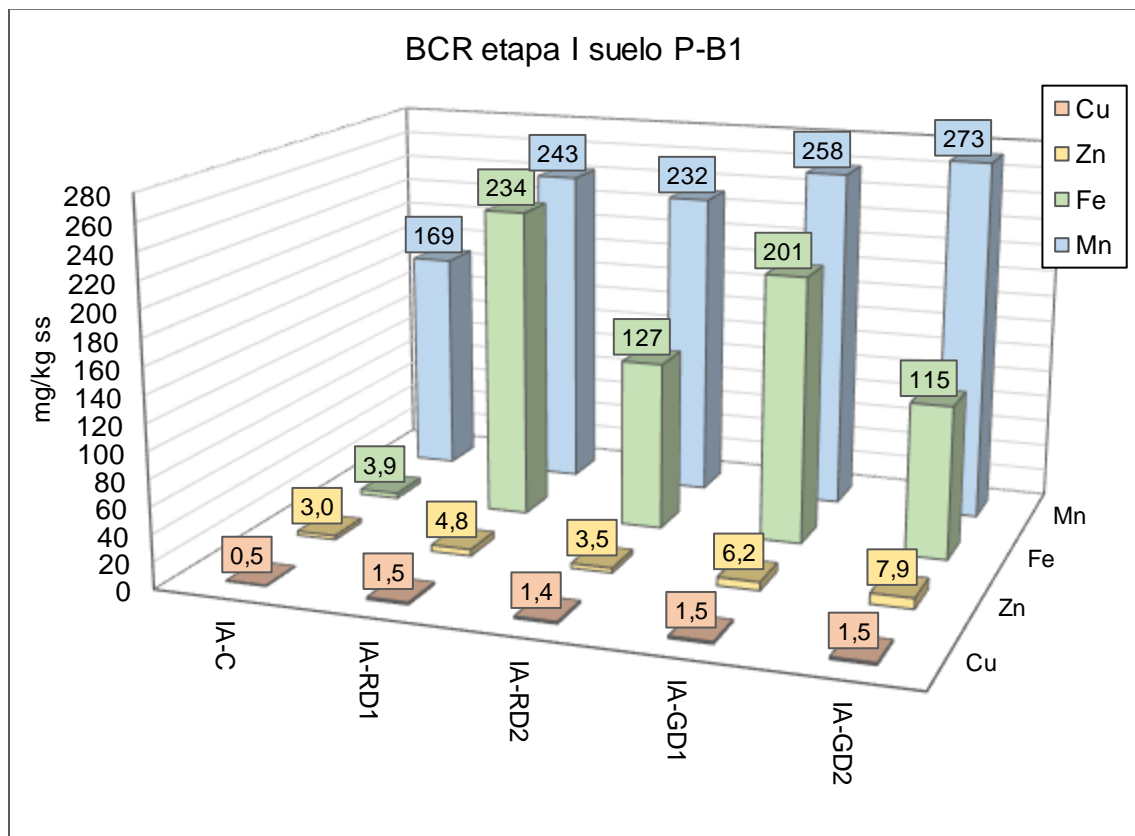


Gráfico 13. BCR Etapa I tras la incubación de las muestras correspondientes al suelo P-B1 con residuo vitivinícola y guano de ave.

(IA suelo 0-20 cm; C: Control; RD1: Residuo vitivinícola dosis 100 ton/ha; RD2: Residuo vitivinícola dosis 200 ton/ha; GD1: Guano dosis 100 ton/ha; GD2: Guano dosis 200 ton/ha)

El contenido pseudototal de metales para suelo 20-40 cm, P-ABC2 (Gráfico 14) tras la incubación presentó el siguiente orden decreciente de concentraciones: Fe-Mn-Zn-Cu mg/kg ss. Con apoyo de los datos de la tabla 13 del Anexo A, se puede mencionar que el contenido de Fe disminuye al agregar el residuo vitivinícola en ambas dosis y aumenta al añadir guano de ave en su dosis de 200 ton/ha, por otro lado, el Mn disminuye al utilizar el residuo vitivinícola en su dosis 200 ton/ha y aumenta con el guano de ave en su dosis 200 ton/ha. El Cu disminuye con ambas dosis de residuo vitivinícola y el Zn disminuye tanto con el guano de ave como el residuo vitivinícola para ambas dosis.

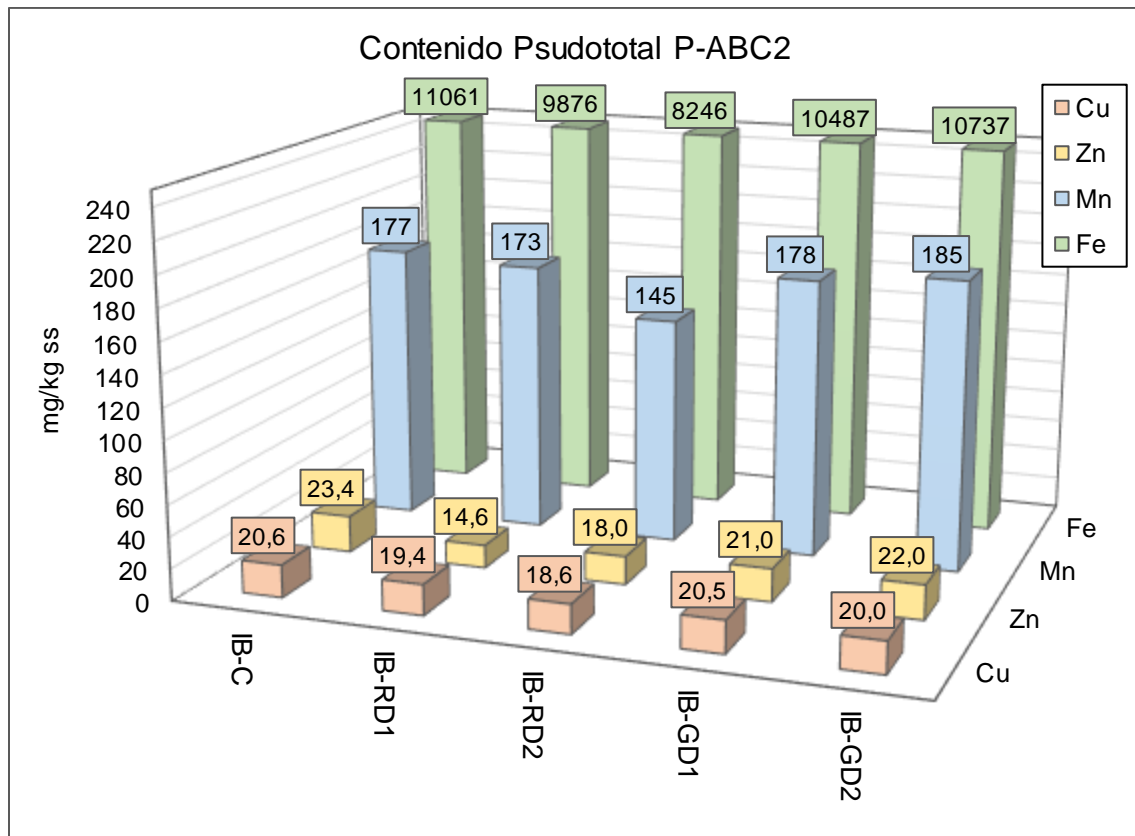


Gráfico 14. Contenido pseudototal de metales obtenido para las muestras incubadas correspondientes al suelo P-ABC2.

(IB suelo 20-40 cm; C: Control; RD1: Residuo vitivinícola dosis 100 ton/ha; RD2: Residuo vitivinícola dosis 200 ton/ha; GD1: Guano dosis 100 ton/ha; GD2: Guano dosis 200 ton/ha)

Los resultados obtenidos de la concentración de micronutrientes para el suelo 20-40 cm incubado (P-ABC2) se presentan en el gráfico 15, donde el orden decreciente de concentraciones fue de Fe, Mn, Cu y Zn mg/kg ss. Al añadir las enmiendas orgánicas se

aprecia un incremento en el contenido de éstos, siendo Cu, Zn y Fe los metales que presentan un mayor incremento al utilizar guano de ave en su dosis 2 (GD2), mientras que el Mn al añadir el residuo vitivinícola en su dosis 2 (RD2).

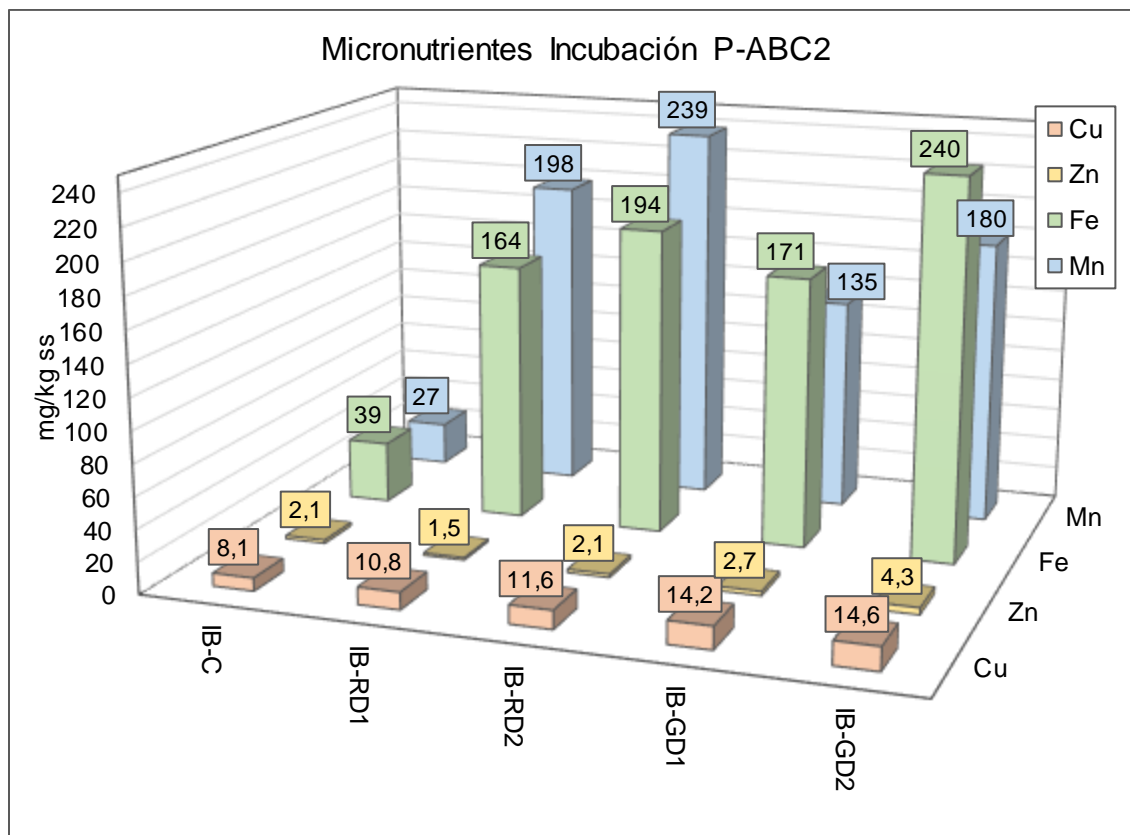


Gráfico 15. Micronutrientes obtenidos tras la incubación realizada a las muestras de suelo P-ABC2 con residuo vitivinícola y guano de ave.

(IB suelo 20-40 cm; C: Control; RD1: Residuo vitivinícola dosis 100 ton/ha; RD2: Residuo vitivinícola dosis 200 ton/ha; GD1: Guano dosis 100 ton/ha; GD2: Guano dosis 200 ton/ha)

Los resultados obtenidos del contenido de metales mediante el método BCR Etapa I en el suelo 20-40 cm, se presentan en el gráfico 16. Se observó que el contenido de metales en su fracción intercambiable tiene un orden decreciente de concentración para Mn, Fe, Zn y Cu mg/kg ss. En el caso del Cu, tras añadir las enmiendas orgánicas el contenido de este se incrementó en igual medida para D1 y D2 en comparación al suelo control, así se pudo determinar que la disponibilidad de Cu será independiente de la dosis de enmienda. El Zn y Mn incrementan luego de añadir ambas enmiendas, siendo el guano de ave en su dosis 2 (GD2) el que genera un mayor aumento en la disponibilidad de

éstos. Por otro lado, el contenido de Fe disponible incrementa tanto con la adición del residuo vitivinícola (R) como el guano de ave (G), y para ambas enmiendas la dosis 1 es la que produce un mayor incremento en la fracción de Fe disponible.

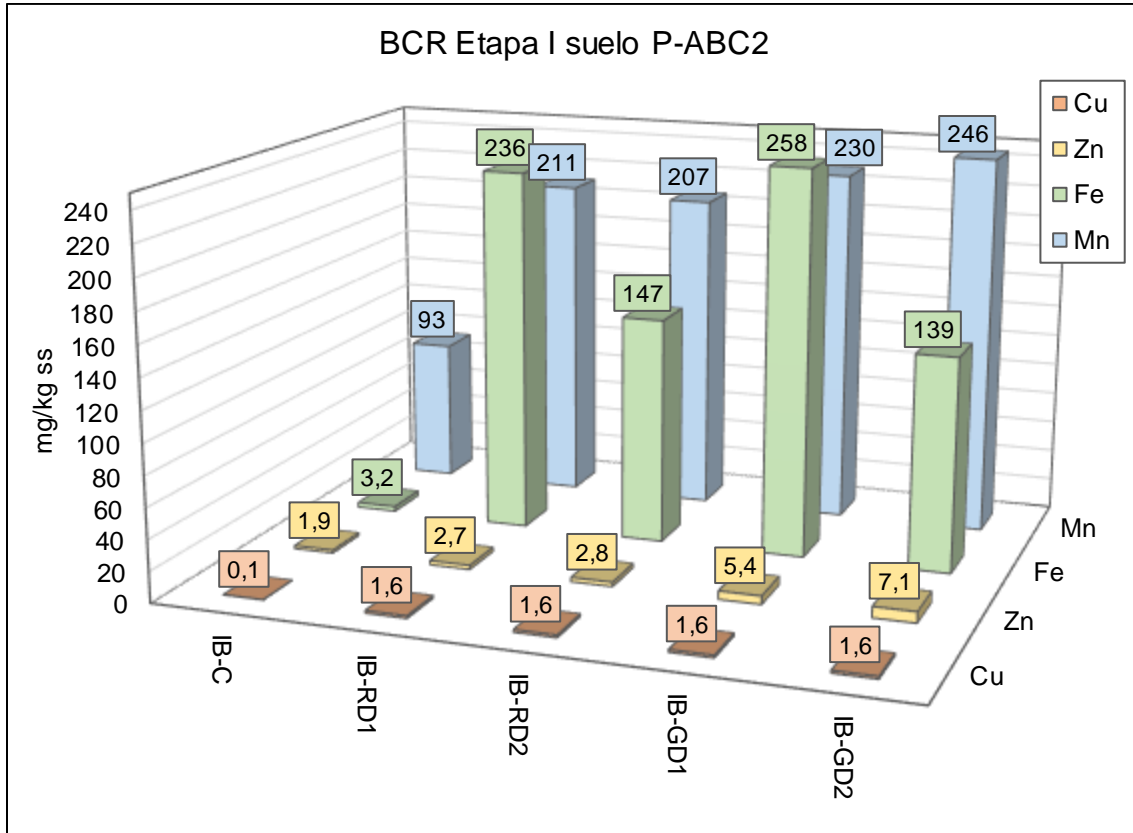


Gráfico 16. BCR Etapa I tras la incubación de las muestras correspondientes al suelo P-ABC2 con residuo vitivinícola y guano de ave.

(IB suelo 20-40 cm; C: Control; RD1: Residuo vitivinícola dosis 100 ton/ha; RD2: Residuo vitivinícola dosis 200 ton/ha; GD1: Guano dosis 100 ton/ha; GD2: Guano dosis 200 ton/ha)

4. CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos de la caracterización de suelos y de la incubación, junto con las respectivas discusiones realizadas, se puede concluir que:

1. El valor de pH del suelo de la parcela fue en promedio de 6,6 y 6,5 para las profundidades 0-20 cm y 20-40 cm, respectivamente. Mientras que para el suelo de la residencia el valor del pH fluctuó entre 6,9 a 7,4 para las profundidades 0-20 cm y 20-40 cm, respectivamente.
2. El contenido de micronutrientes en los suelos de la parcela para Zn fluctuó entre 0,1 - 1,4 mg/kg; para Cu 6,0 - 8,7 mg/kg; para Fe 13,0 - 25,0 mg/kg y para Mn 12,0 - 36,9 mg/kg y para los suelos de la residencia fluctuaron entre 3,2 y 6,4 mg/kg; 5,0 y 6,1 mg/kg; 9,4 y 16,1 mg/kg y 2,1 y 15,3 mg/kg para Zn, Cu, Fe y Mn, respectivamente.
3. El contenido de materia orgánica para el suelo de la parcela varió entre 2,8% a 5,3%, mientras que para residencia fue entre un 2,0% a 3,3%.
4. El suelo de la parcela tiene una textura franco arenosa, con una alta capacidad de intercambio catiónico.
5. El pH del guano de ave es el doble del obtenido para el residuo vitivinícola, mientras que el contenido de materia orgánica es mayor para el residuo vitivinícola.
6. La incubación realizada incrementó el contenido de micronutrientes en los suelos de la parcela 0-20 cm, siendo el residuo vitivinícola con su dosis 200 ton/ha el que generó un mayor incremento de Mn y Fe, y el guano de ave para el Cu y Zn, mientras que en las muestras de la parcela 20-40 cm, el guano de ave en dosis 200 ton/ha incrementó en mayor proporción el Cu, Zn y Fe, y el residuo vitivinícola en dosis 200 ton/ha el Mn.
7. Para el suelo de la parcela, 0-20 cm, la aplicación de guano de ave incrementó la concentración de Cu, Zn, Mn y Fe en la fracción disponible, de igual manera ocurre con el residuo vitivinícola, pero en menor proporción.
8. Los resultados del estudio realizado dan cuenta que tanto residuo vitivinícola como el guano de ave, influyen positivamente en las propiedades fisicoquímicas de los suelos, incrementando el contenido de micronutrientes y la disponibilidad de éstos.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Acevedo, E., Carrasco, M., León, O., Martínez, E., Silva, P., Castillo, G., Ahumada, I., Borie, G. & González, S.** (2005). En Criterios de calidad de suelo agrícola. Servicio Agrícola y Ganadero. <https://www.sag.cl/content/criterios-de-calidad-de-suelos-agricolas>. Último ingreso 20 de noviembre del 2023.
- Agboola, O., Babatunde, D., Fayomi, O., Sadiku, E., Moropeng, L., Yahaya, A. & Mamudu, O.** (2020). A review on the impact of mining operation: Monitoring, assessment and management. Results in Engineering, 8, 100181.
- Aguilar, R., Hormazábal, C., Gaete, H. & Neaman, A.** (2011). Spatial distribution of copper, organic matter and pH in agricultural soils affected by mining activities. Journal of soil science and plant nutrition, 11(3), 125-145.
- Álvarez, E., Callejón, M., Sánchez, J. & Rodríguez, M.** (2002). Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants. Chemosphere, 47(7), 765-775.
- Arora, M., Kiran, B., Rani, S., Rani, A., Kaur, B. & Mittal N.** (2008). Heavy metal accumulation in vegetables irrigated with water from different sources. Food Chemistry, 111(4), 811-815.
- Baldo, M., Stortini, A., Oliveri, P., Leardi, R., Moretto, L. & Ugo P.** (2020). Electrochemical preconcentration coupled with spectroscopic techniques for trace lead analysis in olive oils. Talanta, 210, 120667.
- Birkhofer, K., Bezemer, T., Bloem, J., Bonkowski, M., Christensen, S., Dubois, D., Ekelund, F., Fließbach, A., Gunst, L., Hedlund, K., Mder, P., Mikola, J., Robin, C., Setäl, H., Tatin-Froux, F., Van der Putten, W. & Scheu, S.** (2008). Long-term organic farming fosters below and aboveground biota: Implications for soil quality, biological control and productivity. Soil Biology and Biochemistry, 40(9), 2297-2308.
- Blakemore, L., Searle, B. & Daly B.** (1987). Methods for Chemical Analysis of Soils. Scientific Report 80. New Zealand Soil Boreau, Lower Hutt, New Zeland. <http://digitallibrary.landcareresearch.co.nz/digital/collection/p20022coll2/id/155>. Último ingreso 29 de septiembre del 2023.
- Carrasco, A.** (2019). Reconfiguración metabólica y acumulación por desposesión: La industria minera del cobre y el caso de la industria minera Los Pelambres de la cuenca del Río Choapa. Diálogo andino, 58, 129-138.
- Copaja, S., Molina, X. & Tessada, R.** (2014). Determination of heavy metals in Choapa river sediments using BCR Sequential Extraction Procedure. Journal of the Chilean Chemical Society, 59(1), 2353-2358.

- De Gregori, I., Fuentes, E., Rojas, M., Pinochet, H. & Potin, M.** (2003). Monitoring of copper, arsenic and antimony levels in agricultural soils impacted and non-impacted by mining activities, from three regions in Chile. *Journal of environmental monitoring* 5(2), 287-295
- Ennoukh, F., Bchitou, R., Mohammed, F., Guillaume, D., Harhar, H. & Bouhaouss, A.** (2017). Study of the effects of extraction methods on Argan oil quality through its metal content. *Industrial Crops and Products*, 109, 182-184.
- Falagán, C., Grail, B., & Johnson, D.** (2017). New approaches for extracting and recovering metals from mine tailings. *Minerals Engineering*, 106, 71-78.
- Fernández, E., Bacchetta, G., Lallena, A., Navarro, F., Ortiz, I. & Jiménez, M.** (2017). Use of BCR sequential extraction procedures for soils and plant metal transfer predictions in contaminated mine tailings in Sardinia. *J. Geochem. Explor*, 172, 133-141.
- Fernández, L., Rojas, N., Roldán, T., Ramírez, M., Zegarra, H., Uribe, R. & Arce, J.** (2006). Manual de técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación de sitio contaminados. México, D.F. Instituto Mexicano del Petróleo.
- Gálvez, J.** (2023). Efecto de la Materia Orgánica disuelta de enmienda de origen animal (Guano de Ave) sobre la movilidad de PCB en suelos. Memoria para optar al título profesional de Químico. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas.
- Gutiérrez, G., Verdugo, N., Carrasco, M., Garde, T., Martínez, A. & Moreno, Y.** (2018) Carignan phenolic composition in wines from ten sites of the Maule Villey (Chile): Location and rootstock implications. *Scientia Horticulturae*, 234, 63-73.
- Hassan, M., Erbas, Z., Alshana, U. & Soylak, M.** (2020). Ligandless reversed-phase switchable-hydrophilicity solvent liquid-liquid microextraction combined with flame-atomic absorption spectrometry for the determination of copper in oil samples. *Microchemical Journal*, 156, 104868.
- Hueso, P., Muñoz, M. & Martínez, J.** (2018). The role of organic amendments in drylands restoration. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 5, 1-6.
- Julca, A., Meneses, L., Blas, R. & Bello, S.** (2006). La Materia Orgánica, Importancia y Experiencia de uso en la Agricultura. *Idesia (Arica)*, 24(1), 46-61.
- Kharazi, A., Leili, M., Khazaei, M., Alikhani, M. & Shokoohi, R.** (2021). Human health risk assessment of heavy metals in agricultural soil and food crops in Hamadan, Iran. *Journal of Food Composition and Analysis*, 100, 103890.
- Kersten, M. & Forstner, U.** (1986). Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. *Water Sci. Technol.*, 18, 121-130.
- Londoño, L., Londoño, P. & Muñoz, F.** (2016). Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 14(2), 145-153.

- Luo Y. & Christie P.** (1998). Choice of extraction technique for soil reducible trace metals determines the subsequent oxidizable metal fraction in sequential extraction schemes. *Int J Environ Anal Chem*, 72, 59-75.
- Luzio, W. & Casanova, M.** (2006). Avances en el conocimiento de los suelos de Chile. Edición Digital 2020. Impreso en MAVAL Ltda.
- Mbodj, M., Baskali, N., Barbier, F., Ayouni, L., Diop, C., Fall, M. & Gilon, N.** (2022). Speciation of metals by sequential extractions of agricultural soils located near a dumpsite for prediction of element availability to vegetables. *Talanta*, 244, 123411.
- Ministerio de Obras Públicas.** (2004). Diagnóstico y clasificación de los cursos y cuerpos de agua según objetivos de calidad. Cuenca del río Choapa. Dirección General de Aguas. <https://mma.gob.cl/wp-content/uploads/2017/12/Choapa.pdf>. Ultimo ingreso 29 de septiembre del 2023.
- Ministry for Environment and Territory and Sea.** (2014). Modification of the Law 152/2006. *Gazzetta Ufficiale*, 20-8-2014, Supplemento Ordinario N. 72/L, Serie Generale. <https://www.gazzettaufficiale.it/eli/gu/2014/08/20/192/so/72/sg/pdf>. Ultimo ingreso 29 de septiembre del 2023.
- Mocko, A. & Waclawek, W.** (2004). Three-step extraction procedure for determination of heavy metals availability to vegetables. *Anal. Bioanal. Chem.*, 380, 813-817.
- Mohamed, I., Ahamadou, B., Ming, L., Changxiu, G., Peng, C., Wei, L. & Qiaoyun, H.** (2010). Fractionation of copper and cadmium and their binding with soil organic matter in a contaminated soil amended with organic materials. *J. Soils Sediments*, 10, 973–982.
- Montecinos, S. Gutiérrez, J., López, F., López, D.** (2016). Climatic characteristics of the semi-arid Coquimbo Region in Chile. *Journal of Arid Environments*, 126, 7-11.
- Neaman, A., Valenzuela, P., Tapia, J., Selles, I., Novoselov, A., Dovletyarova, E., Yáñez, C., Krutyakov, Y. & Stuckey, J.** (2020). Chilean regulations on metal-polluted soils: The need to advance from adapting foreign laws towards developing sovereign legislation. *Environmental Research*, 185, 109429.
- Neina, D.** (2019). The Role of soil pH in Plant Nutrition and Soil Remediation. 2019, 5794869.
- New Zealand Water and Wastes Association.** (2003). Guidelines for the Safe Application of Biosolids to Land in New Zealand. https://www.waternz.org.nz/Folder?Action=View%20File&Folder_id=101&File=bi osolids_guidelines.pdf. Ultimo ingreso 29 de septiembre del 2023.
- ODEPA.** Oficina de Estudios y Políticas Agrarias. Ministerio de Agricultura. (2017). Panorama de la Agricultura Chilena. <https://bibliotecadigital.odepa.gob.cl/bitstream/handle/20.500.12650/9118/panoramaFinal20102017Web.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Ultimo ingreso 29 de septiembre del 2023.

- ODEPA.** Oficina de Estudios y Políticas Agrarias. Ministerio de Agricultura. (2019). Panorama de la Agricultura Chilena. <https://www.odepa.gob.cl/wp-content/uploads/2019/09/panorama2019Final.pdf>. Último ingreso 29 de septiembre del 2023.
- Olafisoye, O., Fatoki, O., Oguntibeju, O. & Osibote, O.** (2020). Accumulation and risk assessment of metals in palm oil cultivated on contaminated oil palm plantation soils. *Toxicology Reports*, 7, 324-334.
- Peris, M.** (2006). Estudio de metales pesados en suelos bajo cultivos hortícolas de la provincia de Castellón. Servei de Publicacions. <https://roderic.uv.es/bitstream/handle/10550/15104/peris.pdf?sequence=1&isAllo wed=y>. Último ingreso 29 de septiembre del 2023.
- Pérez, P., Hintelmann, H., Lobos, G. & Bravo, M.** (2019). Mercury and methylmercury levels in soils associated with coal-fired power plants in central-northern Chile, *Chemosphere*, 237, 124535.
- Pizarro, J., Vergara, P., Rodríguez, J. & Valenzuela, A.** (2010). Heavy metals in northern Chilean rivers: Spatial variation and temporal trends. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1–3), 747-754.
- Ross, D. & Skjellberg, U.** (2023). Cation exchange capacity and reactions. *Encyclopedia of Soils in the Environment*, Academic Press, 2, 32-42.
- Sadzawka, R., Carrasco, R., Grez, Z., Mora, M., Flores, P. & Neaman, A.** (2006). Recommended Methods for Chilean soils. Commission on Accreditation and Standardization. Chilean Society of Soil Science. https://www.sag.cl/sites/default/files/METODOS_LODOS_SUELOS.pdf. Último ingreso 29 de septiembre del 2023.
- Secretaría General de la Presidencia de la República.** (2009). Decreto Supremo 4. Reglamento para el manejo de lodos generados en plantas de tratamiento de aguas servidas. <https://www.bcn.cl/leychile/navegar?idNorma=1007456>. Último ingreso 21 de noviembre del 2023.
- SONAMI.** (2012). Chile país minero. El Mercurio, cuerpo D. <https://www.sonami.cl/v2/wp-content/uploads/2016/06/Chile-Pais-Minero-SONAMI-EI-Mercurio.pdf>. Último ingreso 21 de noviembre del 2023.
- Tapia, J., Selles, I., Bravo, M., Tessini, C., Barros, W., Novoselov, A. & Neaman, A.** (2022) Global issues in setting legal limits on soil metal contamination: A case study of Chile. *Chemosphere*, 290, 133404.
- Tchernitchin, A. & Muñoz, G.** (2012). Efectos sobre la salud y el medio ambiente en las actividades mineras en Chile. Contaminación del estero Pupío y agua potable del pueblo de Caimanes: ¿Se origina desde el tranque de relaves mineros El Mauro? *Cuadernos Médico Sociales*, 4, 199-214.
- Tessier, A., Campbell, P. & Bisson, M.** (1979). Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844–851.

- Tingting, Y., Weijun, Z., Xinyang, Y., Hongxi, L., Zhikang, G., Min, D. & Junsheng, Y.** (2022). Evaluating heavy metal pollution and potential risk of soil around a coal mining region of Tai'an City, China, Alexandria. *Engineering Journal*, 61(3), 2156-2165.
- Vega, A., Arce, G., Rivera, J., Acevedo, S., Reyes, S., Bonilla, C. & Pastén, P.** (2022). A comparative study of soil metal concentrations in Chilean urban parks using four pollution indexes. *Applied Geochemistry*, 141, 105230.
- Kumar, V., Sharma, A., Kaur, P., Sidhu, G., Bali, A., Bhardwaj, R., Thukral, A. & Cerda, A.** (2019). Pollution assessment of heavy metals in soils of India and ecological risk assessment: A state-of-the-art. *Chemosphere*, 216, 449-462.
- Walkley, A. & Black, I.** (1934). An Examination of the Degtjareff Method for Determining Soil Organic Matter and a Proposed Modification of the Chromic Acid Titration Method. *Soil Science*, 37, 29-38.
- Yavár, G.** (2017). Biosorción de Cadmio, Cobre y Plomo en residuos vitivinícolas modificados y su aplicación en aguas residuales tratadas. Memoria para optar al título profesional de Químico. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas.
- Zemberyova, M., Jankovic, R., Hagarova, I. & Kuss, H.** (2007). Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of vanadium in extracts of soil and sewage sludge certified reference materials after fractionation by means of the Communities Bureau of Reference modified sequential extraction procedure. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(5), 509-513.

6. ANEXO A

Tabla 6. Contenido de agua y factor de humedad para las zonas muestreadas.

Muestra	Agua (%)	Fh
P-A1	2,2 ± 0,1	1,023 ± <0,001
P-A2	2,61 ± 0,06	1,026 ± <0,001
P-B1	2,56 ± 0,08	1,026 ± <0,001
P-B2	4,00 ± 0,02	1,039 ± <0,001
P-C1	2,82 ± 0,06	1,028 ± <0,001
P-C2	4,0 ± 0,2	1,040 ± <0,001
R-D1	3,12 ± 0,03	1,031 ± <0,001
R-D2	4,45 ± 0,07	1,044 ± <0,001
R-E1	3,16 ± 0,02	1,032 ± <0,001
R-E2	3,51 ± 0,03	1,035 ± <0,001
R-F1	1,37 ± 0,02	1,014 ± <0,001
R-F2	2,94 ± 0,02	1,029 ± <0,001
P-ABC2	3,19 ± 0,03	1,0318 ± <0,001

Tabla 7. pH, capacidad de intercambio catiónico y contenido de materia orgánica para las muestras correspondientes a la parcela de cultivo (P) y la residencia (R).

Muestra	pH (H ₂ O)	CIC(meq+/100g s)	MO(%)
P-A1	6,75 ± 0,01	20,0 ± 0,4	5,3 ± 0,3
P-A2	6,43 ± 0,05	16,9 ± 0,4	2,8 ± 0,2
P-B1	6,67 ± <0,01	22,7 ± 0,8	4,81 ± 0,02
P-B2	6,53 ± 0,01	18,1 ± 0,4	2,88 ± 0,09
P-C1	6,67 ± 0,01	20,5 ± 0,6	4,14 ± 0,05
P-C2	6,55 ± 0,02	21 ± 0,2	3,3 ± 0,2
R-D1	7,08 ± 0,02	17,4 ± 0,3	2,8 ± 0,2
R-D2	7,42 ± 0,05	24 ± 3	2,02 ± 0,07
R-E1	7,08 ± 0,02	19,1 ± 0,2	3,34 ± 0,04
R-E2	7,16 ± <0,01	20,9 ± 0,1	2,8 ± 0,3
R-F1	6,93 ± 0,05	12,4 ± 0,3	3,3 ± 0,4
R-F2	7,19 ± <0,01	19,1 ± 0,2	3,0 ± 0,1
P-ABC2	6,30 ± 0,03	-	3,37 <0,01

Tabla 8. Micronutrientes estudiados en la parcela de cultivo (P) y la residencia (R).

Muestra	Mn(mg/kg ss)	Cu(mg/kg ss)	Zn(mg/kg ss)	Fe(mg/kg ss)
P-A1	29,2 ± 0,2	6,92 ± 0,01	0,48 ± 0,08	22,3 ± 0,6
P-A2	17,37 ± 0,05	6,2 ± 0,1	0,15 ± 0,01	20,5 ± 0,4
P-B1	36,9 ± 0,2	8,72 ± 0,04	0,42 ± 0,03	25,0 ± 0,5
P-B2	12 ± 1	6,0 ± 0,1	0,14 ± 0,03	17 ± 1
P-C1	27,15 ± 0,07	7,87 ± 0,08	0,32 ± 0,03	22,4 ± 0,6
P-C2	17,7 ± 0,6	6,42 ± 0,06	1,4 ± 0,2	13 ± 2
R-D1	3,81 ± 0,01	6,1 ± 0,1	4,01 ± 0,02	16,1 ± 0,3
R-D2	2,1 ± 0,3	5 ± 1	6,1 ± 0,7	9,4 ± 0,3
R-E1	5,0 ± 0,2	5,09 ± 0,04	6,3 ± 0,5	13,8 ± 0,3
R-E2	4,7 ± 0,2	5,9 ± 0,1	3,2 ± 0,1	12,2 ± 0,7
R-F1	15,3 ± 0,4	5,67 ± 0,08	6,4 ± 0,3	12 ± 1
R-F2	6,31 ± 0,07	5,8 ± 0,1	4,69 ± 0,08	11,2 ± 0,1

Tabla 9. Contenido de arena, arcilla y limo para las muestras correspondientes a la parcela de cultivo (P) para ambas profundidades estudiadas.

Muestra	%Arena	%Arcilla	%Limo	Textura
P-A1	80 ± 2	11 ± 2	9 ± 4	Franco Arenoso
P-A2	78 ± 0	11 ± 0	10 ± 0	Franco Arenoso
P-B1	78 ± 2	10,1 ± 0,3	12 ± 2	Franco Arenoso
P-B2	78 ± 1	9 ± 0	13 ± 1	Franco Arenoso
P-C1	79 ± 1	10 ± 1	12 ± 0,	Franco Arenoso
P-C2	78 ± 1	9 ± 1	13 ± 2	Franco Arenoso
P-ABC2	78 ± 1	10 ± 0	12 ± 1	Franco Arenoso

Tabla 10. Contenido de agua y factor de humedad para las muestras incubadas.

Muestra	Agua (%)	Fh
IA-C	2,09 ± <0,01	1,021 ± <0,001
IA-RD1	2,17 ± 0,01	1,022 ± <0,001
IA-RD2	2,41 ± 0,03	1,024 ± <0,001
IA-G1	1,98 ± 0,08	1,019 ± <0,001
IA-G2	2,07 ± <0,01	1,021 ± <0,001
IB-C	1,73 ± 0,03	1,017 ± <0,001
IB-RD1	1,76 ± 0,03	1,017 ± <0,001
IB-RD2	1,90 ± <0,01	1,019 ± <0,001
IB-GD1	1,57 ± 0,03	1,016 ± <0,001
IB-GD2	1,67 ± 0,06	1,017 ± <0,001

Tabla 11. pH y contenido de materia orgánica porcentual para las muestras incubadas.

Muestra	pH (H ₂ O)	MO (%)
IA-C	6,84 ± 0,08	5,57 ± <0,01
IA-RD1	7,03 ± 0,03	10 ± 1
IA-RD2	6,84 ± 0,02	13,6 ± 0,2
IA-G1	7,47 ± 0,02	7,50 ± 0,05
IA-G2	7,47 ± 0,02	9,16 ± 0,05
IB-C	6,74 ± 0,01	3,5 ± 0,1
IB-RD1	6,89 ± 0,01	8,5 ± 0,6
IB-RD2	6,78 ± 0,06	12 ± 2
IB-GD1	7,62 ± 0,06	5,4 ± 0,1
IB-GD2	7,52 ± 0,01	7,37 ± 0,06

Tabla 12. Micronutrientes estudiados en las muestras incubadas.

Muestra	Mn(mg/kg ss)	Cu(mg/kg ss)	Zn(mg/kg ss)	Fe(mg/kg ss)
IA-C	98 ± 18	13,6 ± 0,5	3,4 ± 0,9	68 ± 8
IA-RD1	234 ± 24	16,1 ± 0,2	2,8 ± 0,9	201 ± 15
IA-RD2	286 ± 8	16 ± 1	3,2 ± 0,7	241 ± 5
IA-G1	214 ± 20	17,8 ± 0,7	3,1 ± 0,3	194 ± 20
IA-G2	215 ± 14	17,8 ± 0,5	4,9 ± 0,1	238 ± 32
IB-C	27 ± 2	8,1 ± 0,6	2,1 ± 0,3	39 ± 4
IB-RD1	198 ± 9	10,8 ± 0,6	1,54 ± 0,04	164 ± 8
IB-RD2	239 ± 17	11,6 ± 0,2	2,1 ± 0,2	194 ± 26
IB-GD1	135 ± 18	14,2 ± 0,1	2,7 ± 0,1	171 ± 12
IB-GD2	180 ± 30	14,6 ± 0,7	4,3 ± 0,6	240 ± 34

Tabla 13. Contenido pseudototal de metales en las muestras incubadas.

Muestra	Mn(mg/kg ss)	Cu(mg/kg ss)	Zn(mg/kg ss)	Fe(mg/kg ss)
IA-C	207 ± 11	23,2 ± 0,6	24 ± 2	7543 ± 488
IA-RD1	187 ± 14	22 ± 1	21 ± 1	6327 ± 399
IA-RD2	186 ± 6	21,4 ± 0,4	21,0 ± 0,6	5701 ± 842
IA-G1	201 ± 6	20,9 ± 0,8	25 ± 4	6940 ± 423
IA-G2	185 ± 6	22,6 ± 0,3	23 ± 2	10580 ± 468
IB-C	177 ± 8	20,6 ± 0,3	23,4 ± 0,2	11061 ± 419
IB-RD1	173 ± 5	19,4 ± 0,2	14,64 ± 0,07	9876 ± 502
IB-RD2	145 ± 10	18,6 ± 0,8	18 ± 2	8246 ± 1222
IB-GD1	178 ± 11	20,5 <0,1	21,0 ± 0,3	10487 ± 360
IB-GD2	185 ± 5	20 ± 1	22 ± 1	10737 ± 342

Tabla 14. BCR Etapa I para las muestras incubadas.

Muestra	Mn(mg/kg ss)	Cu(mg/kg ss)	Zn(mg/kg ss)	Fe(mg/kg ss)
IA-C	169 ± 4	0,45 ± 0,03	3,0 ± 0,2	3,9 ± 0,7
IA-RD1	243 ± 1	1,46 ± 0,01	4,8 ± 0,1	234 ± 8
IA-RD2	232 ± 3	1,38 ± 0,07	3,49 ± <0,01	127 ± 11
IA-G1	258 ± 5	1,5 ± 0,2	6,2 ± 0,5	201 ± 8
IA-G2	273 ± 9	1,5 ± 0,1	7,9 ± 0,4	115 ± 3
IB-C	93 ± 2	0,09 ± 0,01	1,89 ± 0,03	3,2 ± 0,4
IB-RD1	211 ± 3	1,56 ± 0,04	2,73 ± 0,08	236 ± 2
IB-RD2	207 ± 4	1,6 ± 0,1	2,8 ± 0,2	147 ± 8
IB-GD1	230 ± 6	1,6 ± 0,2	5,4 ± 0,4	258 ± 5
IB-GD2	246 ± 8	1,6 ± 0,1	7,05 ± 0,01	139 ± 4

Tabla 15. Ejemplo adjunto de Análisis de Varianza de un Factor realizado entre las muestras P-A1 y P-B1 según valores obtenidos de pH en agua.

O	SC	GL	PC	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	6,81x10 ⁻³	1	6,81x10 ⁻³	60,63	0,016	18,51
Dentro de los grupos	2,25x10 ⁻⁴	2	1,25x10 ⁻⁴			
Total	7,03x10 ⁻³	3				

O: Origen de las variaciones SC: Suma de los cuadrados

GL = Grados de Libertad PC: Promedio de los cuadrados

El valor Crítico para F es mayor que F, por lo tanto, sí existen diferencias significativas entre estas muestras.

7. ANEXO B

Tabla 16. Límites máximos de concentración de Cobre y Zinc según la normativa de Chile, Nueva Zelanda e Italia.

País	Cu (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)
Chile ^(a)	150	175
Nueva Zelanda ^(b)	100	300
Italia ^(c)	120	150

^(a) Decreto Supremo N°4. Reglamento para el manejo de lodos generados en plantas de tratamiento de aguas servidas. (Secretaría General de la Presidencia de la República, 2009)

^(b) Guidelines for the Safe Application of Biosolids to Land in New Zealand. (New Zealand Water and Wastes Association, 2003)

^(c) Modification of the Law 152/2006. Gazzetta Ufficiale, 20-8-2014, Supplemento Ordinario N. 72/L, Serie Generale. (Ministry for Environment and Territory and Sea, 2014)