

Movilidad vertical de arsénico en un suelo arenoso enmendado superficialmente con biosólidos o estiércol

Vertical mobility of arsenic in a sandy soil superficially amended with biosolids or manure

TORRI, SI¹; PÉREZ CARRERA, AL^{2, 3}

¹Universidad de Buenos Aires. Facultad de Agronomía. Departamento de Recursos Naturales y Ambiente. Av San Martin 4453, C1417DSE, Buenos Aires, Argentina. ²Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Veterinarias. Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua (CETA). Av. Chorroarín 280, C1427CWN, Buenos Aires, Argentina. ³Universidad de Buenos Aires-CONICET. Facultad de Ciencias Veterinarias. Instituto de Investigaciones en Producción Animal (UBA-CONICET), Av. Chorroarín 280, C1427CWN, Buenos Aires, Argentina.

RESUMEN

La acumulación de excretas en sistemas de ganadería intensiva y de biosólidos en las grandes ciudades constituye un serio problema ecológico y económico. La presencia de arsénico (As) en el agua de bebida origina que este elemento se encuentre en las excretas. Dada su toxicidad aún en concentraciones relativamente bajas, el objetivo de este trabajo fue estudiar la movilidad vertical de As en columnas de suelo disturbado de textura arenosa enmendado superficialmente con estiércol o biosólidos (tratamientos E y B respectivamente). Al cabo de 30 días, se observó que la máxima disponibilidad de As se verificó entre 3,5 y 7 cm de profundidad en E, mientras que la disponibilidad de As en B se encontró por debajo del límite de cuantificación en todos los estratos estudiados. En los lixiviados, la concentración de As fue significativamente superior en E al finalizar el ensayo comparado con B o el testigo. Esta movilización puede atribuirse a la mayor concentración de fósforo presente en el estiércol o a la materia orgánica soluble generada por este residuo a lo largo del ensayo, facilitando la migración vertical de As.

Palabras clave: (efluentes domiciliarios), (ganadería intensiva), (residuos)

ABSTRACT

The accumulation of excreta in intensive livestock systems or biosolids in large cities constitutes a serious ecological and economic problem. The presence of arsenic in drinking water causes this element to be found in excreta. Given its toxicity even at relatively low concentrations, the objective of this work was to study the vertical mobility of arsenic (As) in columns of a disturbed sandy soil, superficially amended with manure or biosolids (treatments E and B respectively). After 30 days, the maximum availability of As was observed between 3.5 and 7 cm depth in E, while the availability of As in B was below the quantification limit in all the studied strata. In leachates, the As concentration was significantly higher in E at the end of the trial, compared to B or control. This mobilization may be attributed to the higher concentration of phosphorus or to the soluble organic matter generated by manure throughout the test, facilitating the vertical migration of As.

Key words: (household effluents), (intensive livestock farming), (waste)

INTRODUCCIÓN

La aplicación de residuos orgánicos a los suelos es cada vez más frecuente a nivel mundial. El estiércol generado en los sistemas intensivos de engorde bovino y los biosólidos que se acumulan en las plantas de tratamiento de efluentes domiciliarios presentan un elevado contenido de materia orgánica, macro y micro nutrientes vegetales^{9, 18}, que produce mejoras en las propiedades físicas, fisicoquímicas y biológicas de los agroecosistemas a nivel local y global. Sin embargo, estos residuos presentan concentraciones variables de ciertos elementos traza (ET), que vuelven al sistema suelo cuando se utilizan como enmiendas^{6, 23}.

En nuestro país se reportó la presencia de arsénico (As) en estiércol de ganado bovino proveniente de sistemas ganaderos intensivos¹. El As cobra particular relevancia por su ocurrencia natural en aguas subterráneas en una amplia zona de nuestro territorio, y en particular, en regiones de producción agropecuaria⁷. Las aguas subterráneas utilizadas para riego o bebida animal son la principal vía de ingreso de As a los suelos¹⁶. En los suelos, este elemento se encuentra mayormente en formas inorgánicas, como As (III) o As (V), y su presencia, aún en concentraciones relativamente bajas, es preocupante debido a su alta toxicidad²⁴.

Si bien se considera que los ET son poco móviles en el perfil del suelo, al ser incorporados a través de un residuo orgánico fácilmente mineralizable como el estiércol, pueden formar complejos orgánicos solubles y, de esta manera, movilizarse a través del perfil por procesos de

lixiviación², pudiendo originar contaminación de aguas subterráneas. El objetivo de este trabajo fue estudiar la movilidad vertical de As en un suelo disturbado de textura arenosa enmendado con biosólidos o estiércol proveniente de sistemas intensivos de engorde bovino.

MATERIALES Y MÉTODOS

Suelo

Se utilizaron muestras del horizonte superficial (0-15 cm) de un Hapludol éntico (U.S. Soil Taxonomy) obtenido en la localidad de Mari Lauquen (36°7'49.03" S, 62°58'35.99" E), partido de Trenque Lauquen, al Oeste-Noroeste de la provincia de Buenos Aires, correspondiente a la Pampa Arenosa. Se tomaron muestras compuestas de suelo prístino (n=10) utilizando implementos adecuados para evitar contaminación. Las muestras se secaron al aire, a temperatura ambiente, se molieron y tamizaron por una malla de 10-mesh de acero inoxidable con posterior homogeneización.

Enmiendas

Biosólidos. Los biosólidos se obtuvieron de la empresa Agua y Saneamientos Argentinos Sociedad Anónima (AySA), de la Planta depuradora Norte, San Fernando, provincia de Buenos Aires. Dichos biosólidos, parcialmente deshidratados, se terminaron de secar en estufa a 60 °C hasta constancia de peso, se molieron, tamizaron (10-mesh) y homogeneizaron, utilizando implementos plásticos o de acero inoxidable.

Estiércol. El estiércol se extrajo de corrales de engorde de novillos Braford, de un establecimiento en la localidad de Mari Lauquen, provincia de Buenos Aires. El estiércol se secó en estufa a 50 C y tamizó por tamiz de nylon de 2mm.

Ensayo

Se utilizaron 500 g de suelo para rellenar columnas de PVC (20 cm de longitud y 6 cm de diámetro) hasta una altura de 14 cm y se incorporaron las enmiendas en forma superficial, en dosis equivalentes a 150 t. ha⁻¹. Se evaluaron tres tratamientos: i) T, columna de suelo testigo, ii) B, columna de suelo enmendada con biosólidos, iii) E, columna de suelo enmendada con estiércol vacuno.

Cada tratamiento se realizó por cuadruplicado. Las columnas de suelo se llevaron a capacidad de campo, y posteriormente a cada columna se aplicó el equivalente a 1100 mm de precipitaciones durante 30 días. Durante ese intervalo de tiempo, se recogieron los lixiviados a intervalos regulares de tiempo, obteniéndose 6 lixiviados de 40 mL cada uno. El día 30 se finalizó el ensayo, y las columnas de suelo se dejaron secar a temperatura ambiente. Posteriormente se desempacó el suelo de las columnas, dividiendo la columna de suelo en 5 estratos: 0 - 1,7 cm (I); 1,7 -3,5 cm (II); 3,5-7 cm (III); 7-10,5 cm (IV) y 10,5-14 cm (V). En la Figura 1 se muestra un esquema del equipo utilizado, con la ubicación relativa de los estratos de suelo.

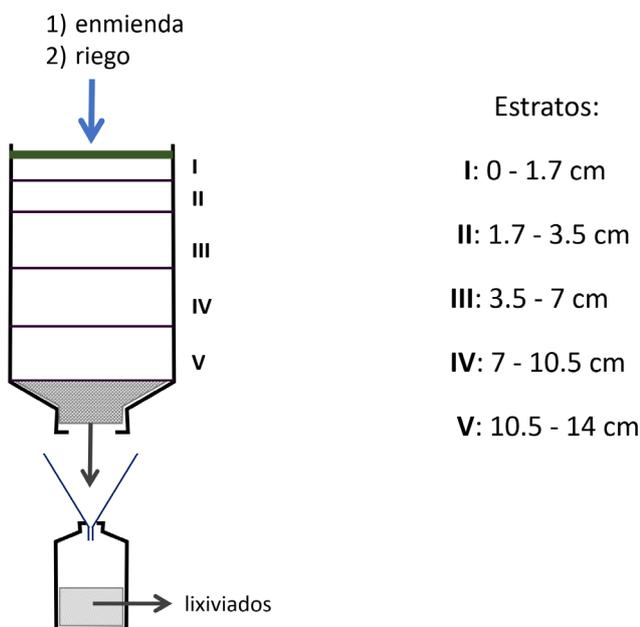


Figura 1. Esquema del equipo

Determinaciones químicas

Los suelos, el estiércol y los biosólidos se caracterizaron según metodología estándar¹⁵. El contenido total de As, Cu, y Zn en los suelos, en el estiércol y biosólidos se determinó según la técnica descrita por Shuman²⁰; mientras que la concentración de As disponible (AS-EDTA) se determinó mediante extracción con EDTA⁵, y posterior determinación mediante espectrometría de emisión atómica de plasma

acoplado inductivamente (ICP-OES, Perkin Elmer, Optima 2000 DV) en el Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua (CETA-Instituto UBA), Facultad de Ciencias Veterinarias, UBA. El límite de cuantificación para As fue 10 (µg. L⁻¹). Se utilizó material de referencia (WQB CRM-3) de NIST (por sus siglas en inglés, National Institute of Standards and Methods), con porcentajes de recuperación entre 98 y 103%.

Análisis estadístico

Los resultados se analizaron estadísticamente mediante análisis de varianza (ANOVA), previa comprobación de homogeneidad (prueba de Bartlett) y de normalidad (prueba de Shapiro-Wilk). En caso de no cumplirse la homogeneidad de varianza, las variables se transformaron para su análisis estadístico¹¹. Las medias se analizaron mediante el test de Tukey (HSD), con el nivel de significancia de $p < 0,05$. Se utilizó el programa Statistics (versión 1.0, 1996).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se muestran las propiedades del suelo, estiércol y biosólidos utilizados. El suelo presentó concentraciones totales de As correspondientes a suelos no contaminados¹², mientras que la concentración de As en estiércol fue similar a la reportada por Yang *et al.*¹³. Andriulo *et al.*¹ reportaron valores de $6,4 \text{ mg As kg}^{-1}$ en estiércol de sistemas intensivos en el sur de la provincia de Santa Fe, superior al valor observado en este trabajo. Cabe destacar que en la zona de Trenque Lauquen, la concentración de As en aguas subterráneas se encuentra en el rango $25 - 90 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tabla 1. Características analíticas del suelo y de las enmiendas

	suelo	estiércol	biosólidos
Textura	Franco arenoso		
% arcilla	14,5	**	**
% limo	24,6	**	**
% arena	60,9	**	**
carbono total ($\text{mg}\cdot\text{g suelo}^{-1}$)	12,9	192,35	251
nitrógeno total ($\text{mg}\cdot\text{g suelo}^{-1}$)	1,38	18,2	19,3
fósforo total ($\text{mg}\cdot\text{g suelo}^{-1}$)	0,67	0,8	0,052
pH	5,8	6,8	5,82
CIC ($\text{cmol}_{(c)}\cdot\text{kg}^{-1}$)	14		11,95
Ca^{2+} ($\text{cmol}_{(c)}\cdot\text{kg}^{-1}$)	6,7	26,2	22,5
Mg^{2+} ($\text{cmol}_{(c)}\cdot\text{kg}^{-1}$)	1,5	19	5,6
K^{+} ($\text{cmol}_{(c)}\cdot\text{kg}^{-1}$)	2,3	14,2	10,7
conductividad eléctrica (dS m^{-1})	0,61	1,5	0,90
As total (mg kg^{-1})	Lc	0,58	<l _c

<l_c: menor al límite de cuantificación

En la Figura 2 se presenta la concentración de As disponible (As-EDTA) en las distintas secciones de las columnas de suelo, en los tratamientos T y E al finalizar el ensayo.

En las columnas testigo, As-EDTA se encontró en el rango $2.64\text{-}3.17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ en

todos los estratos de suelo. No se observaron diferencias significativas en As-EDTA en profundidad, lo cual indica la escasa movilidad del elemento en el suelo prístino, que no presenta síntomas de contaminación¹².

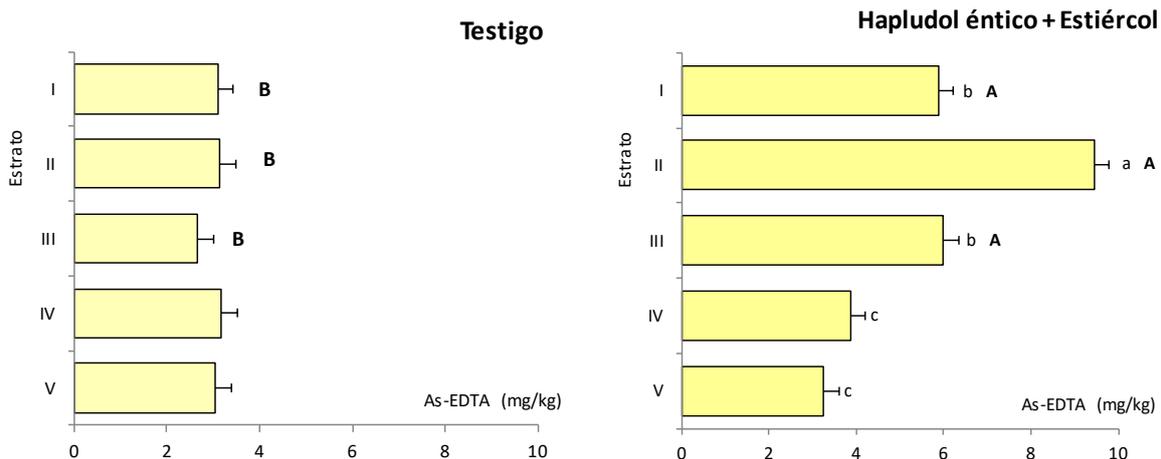


Figura 2. Concentración de As extraído con EDTA (As-EDTA) en cada uno de los estratos de suelo correspondiente a los tratamientos testigo (T) y enmendado con estiércol (E). El análisis estadístico se realizó en profundidad para el mismo tratamiento (letras minúsculas) y para cada profundidad entre tratamientos (letras mayúsculas). Letras diferentes indican diferencias significativas (Tukey, $p < 0,05$).

La aplicación de estiércol en forma superficial incrementó significativamente la disponibilidad de As en los estratos I, II, y III comparado con el testigo, sin observarse diferencias significativas entre los estratos IV y V. Teniendo en cuenta que la aplicación de estiércol fue superficial, y que se partió de una concentración homogénea de As a lo largo de la columna de suelo, estos resultados indican que el elemento se movilizó desde el estrato superficial hasta los 1.7-3.5 cm de profundidad en el período del ensayo, evidenciando la movilidad vertical del elemento. La cantidad total de As incorporada a la columna de suelo a través del estiércol fue muy baja (0,0046 mg As), y no debería haber modificado significativamente la concentración de As-EDTA en los estratos II y III con respecto al testigo. Los resultados obtenidos en este trabajo indican que hubo un incremento en la disponibilidad de As en los estratos subsuperficiales en las columnas de suelo enmendado con estiércol debido a la incorporación de estos residuos orgánicos. Estos resultados fueron observados también por otros autores¹⁰. Dado que la presencia de As en el suelo prístino se encontró relacionada con procesos pedogenéticos⁷, los resultados obtenidos sugieren que ciertos componentes del estiércol contribuyeron para incrementar la disponibilidad de As. Por ejemplo, el fósforo (ver valores en tabla 1) compite por los mismos sitios de adsorción que el As⁴. Este hecho pudo originar la mayor

concentración de As-EDTA en los estratos I, II y III comparado con T. La movilización de As en los suelos también podría explicarse por la incorporación de materia orgánica fácilmente degradable^{14, 17}. La materia orgánica disuelta (DOM) puede originar la desorción de As de los óxi/hidróxidos de hierro al formar complejos estables con la superficie mineral^{3, 25}, o puede formar complejos estables con el As a través de la carga positiva de los grupos amino^{3, 19, 26}, facilitando su movilidad vertical¹⁰.

Al ser de textura arenosa, el suelo que se utilizó en este ensayo presenta poca capacidad de retención de agua y nutrientes. El agua utilizada para riego representó un mayor volumen que el correspondiente a las precipitaciones habituales de la zona. Es esperable que, en un ensayo a campo, la movilidad vertical de As sea menor debido a las menores precipitaciones y a la presencia de especies vegetales.

En los tratamientos con biosólidos, se observó que la disponibilidad de As disminuyó a valores no cuantificables en todos los estratos de la columna. Los biosólidos presentan materia orgánica estable²² y una menor concentración de P comparado con el estiércol (Tabla 1). Por el contrario, la matriz inorgánica del biosólido presenta elementos no cristalinos en su composición, como formas coloidales de óxi/hidróxidos de Fe, Al y Mn), con una gran superficie específica⁸. Estos

compuestos amorfos son capaces de adsorber formas inorgánicas de As, disminuyendo su movilidad y disponibilidad²¹. Se concluye que algún componente de los biosólidos originó que el As edáfico pasara a formas de menor disponibilidad, no extraíbles con EDTA.

En la Figura 3 se presenta la concentración de As en los lixiviados obtenidos en los distintos tratamientos. La concentración de As se encontró por debajo del límite de cuantificación en los dos primeros lixiviados, con concentraciones inferiores a 0.01 mg As·kg⁻¹. La presencia de As comenzó a ser detectada en todos los tratamientos

a partir del lixiviado 3; presentando una gran variabilidad, que originó la ausencia de diferencias significativas entre tratamientos (Tukey, $p < 0,05$) en los lixiviados 3, 4 y 5.

A pesar de no haberse podido cuantificar As-EDTA en las columnas de suelo enmendadas con biosólidos, la concentración de As en los lixiviados de este tratamiento no se diferenció significativamente de la correspondiente al suelo testigo. Comparando los tres tratamientos, E presentó la mayor concentración de As en lixiviados, siendo significativamente superior a los tratamientos T y B en el lixiviado 6.

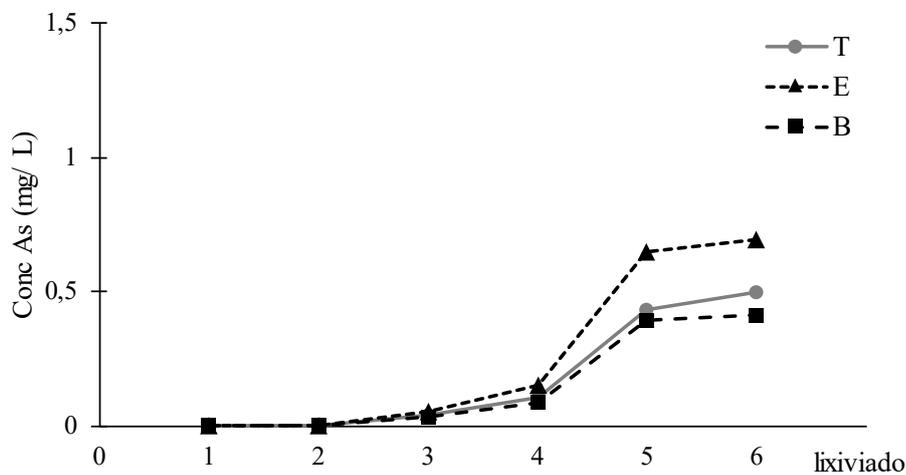


Figura 3. Concentración de As en los lixiviados obtenidos de las columnas de suelo según los distintos tratamientos

CONCLUSIONES

La aplicación superficial de estiércol incrementó significativamente la disponibilidad y movilidad de As por encima de los valores del testigo en el suelo utilizado para este ensayo, a pesar de que la concentración de As incorporado fue despreciable con respecto a la propia del suelo. La presencia endógena de As en los suelos es un factor a tener en cuenta al utilizar una enmienda fácilmente mineralizable, con alto contenido en P, ya que puede resultar en el ingreso de As en la cadena

trófica o en su movilización vertical hacia las napas de agua subterránea.

Por el contrario, la aplicación de biosólidos disminuyó la disponibilidad de As en los suelos hasta niveles no cuantificables, posiblemente porque algún componente de los biosólidos originó que el As pasara a formas de menor disponibilidad, no extraíbles con EDTA, o por la mayor estabilidad de su materia orgánica.

BIBLIOGRAFÍA

1. Andriulo, A.; Sasal S.; Améndola C.; Rimatori F. Impacto de un sistema intensivo de producción de carne vacuna sobre algunas propiedades del suelo y del agua. *RIA* 2003; 32 (3): 27-56.
2. Ashworth, D.J.; Alloway, B.J. Soil mobility of sewage sludge-derived dissolved organic matter, copper, nickel and zinc. *Environ. Poll.* 2004; 127: 137-144.
3. Bauer, M.; Blodau, C. Mobilization of arsenic by dissolved organic matter from iron oxides, soils and sediments. *Sci. Total Environ.* 2006; 354 (2), 179-190.
4. Beesley L; N. Dickinson. Carbon and trace element mobility in an urban soil amended with green waste compost. *J. Soil. Sediment.* 2010; 10 215-222
5. Belogolova, G.A.; Sokolova, M.G.; Gordeeva, O.N.; Vaishlya, O.B. Speciation of arsenic and its accumulation by plants from rhizosphere soils under the influence of *Azotobacter* and *Bacillus bacteria*. *J. Geochem. Explor.* 2014; 149, 52-58.
6. Bolan, N.S.; Adriano, D.C.; Mahimairaja, S. Distribution and bioavailability of trace elements in livestock and poultry manure by-products. *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.* 2004; 34(3), 291-338
7. Farías, S.S.; Casa, V.A.; Vázquez, C.; Ferpozzi, L.; Pucci, G.N.; Cohen, I.M. Natural contamination with arsenic and other trace elements in ground waters of Argentine Pampean Plain. *Sci. Total Environ.* 2003; 309 (1-3):187-199.
8. Haynes, R. J.; Murtaza, G.; Naidu, R. Inorganic and organic constituents and contaminants of biosolids. *Advances in Agronomy*, 2009; 165-267
9. He, Z.; Pagliari, P.H.; Waldrip, H.M. Applied and environmental chemistry of animal manure: a review. *Pedosphere* 2016; 26(6), 779-816.
10. Karczewska, A.; Gałka, B.; Dradrach, A. et al. Solubility of arsenic and its uptake by ryegrass from polluted soils amended with organic matter. *J. Geochem. Explor.* 2017;182, 193-200.
11. Kuehl, R.O. Diagnosing agreement between the data and the model. En: Kuehl RO. (ed.). *Statistical principles of research design and analysis*. 2nd Edition. Duxbury Press. California, USA, 1994: 108-128
12. Lavado, R.; Zubillaga, M.; Alvarez, R.; Taboada, M. Baseline levels of potentially toxic elements in pampas soils. *Soil & Sediment Contamination: an International Journal* 2004; 15 (5): 329-339.
13. Yang, S.; Zhai, W.; Tang, X.; Gustave, W.; Yuan, Z.; Guo, T.; Shu, Y. The effect of manure application on arsenic mobilization and methylation in different paddy soils. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 2022; 108, 158-166.
14. Norton, G. J.; Adomako, E. E.; Deacon, C. M.; Carey, A.-M.; Price, A. H.; Meharg, A. A. Effect of organic matter amendment, arsenic amendment and water management regime on rice grain arsenic species. *Environ. Pollut.* 2013; 177, 38-47.
15. Page A.L. Methods of soil analysis. Chemical and microbiological properties. 2º ed. (Part 2), in the series Agronomy. American Society of Agronomy, Inc. SSSA, Inc. Publisher, Madison, Wisconsin, USA, 1982.
16. Pérez Carrera, A.; Fernández Cirelli, A. Arsenic and water quality challenges in South America. En Schneier-Madanes G.; Courel, M-F. (eds.). Springer. *Water sustainability in arid regions*, 2010: 274-292.
17. Rowland, H.A.L.; Boothman, C.; Pancost, R.; Gault, G.; Polya, D.A.; Lloyd, J.R. The role of indigenous microorganisms in the biodegradation of naturally occurring petroleum; the reduction of iron, and the mobilization of arsenite from West Bengal aquifer sediments. *J. Environ. Qual.* 2009; 38, 1598e1607
18. Sharma, B.; Sarkar, A.; Singh, P.; Singh, R.P. Agricultural utilization of biosolids: A review on potential effects on soil and plant grown. *Waste Manage.* 2017; 64, 117-132
19. Sharma, P.; Rolle, M.; Kocar, B.; Fendorf, S.; Kappler, A. Influence of natural organic matter on arsenic transport and retention. *Environ. Sci. Technol.* 2011; 45, 546-553
20. Shuman, L. M. Fractionation method for soil microelements. *Soil Sci.* 1985; 140: 11-22.
21. Stazi, S.R.; Mancinelli, R.; Marabottini, R.; Allevalo, E.; Radicetti, E.; Campiglia, E.; Marinari, S.; Influence of organic management on As bioavailability: soil quality and tomato As uptake. *Chemosphere* 2018; 211, 352-359
22. Torri, S.; Alvarez, R.; Lavado, R. Mineralization of carbon from sewage sludge in three soils of the Argentine pampas. *Commun. Soil Sci. and Plant Anal.* 2003; 34: 2035-2043.
23. Torri, S.; Lavado, R. Distribución y disponibilidad de elementos potencialmente tóxicos en suelos representativos de la provincia de Buenos Aires enmendados con biosólidos. *Ciencia del Suelo.* 2002; 20 (2): 98-109.
24. Upadhyay, M.K.; Shukla, A.; Yadav, P.; Srivastava, S. A review of arsenic in crops, vegetables, animals and food products. *Food Chemistry* 2019; 276, 608-618
25. Weng, L.P.; Temminghoff, E.J.M.; van Riemsdijk, W.H. Contribution of individual sorbents to the control of heavy metal activity in sandy soil. *Environ. Sci. Technol.* 2001; 35, 4436-4443.
26. Williams, P.N.; Zhang, H.; Davison, W. et al. Organic matter- solid phase interactions are critical for predicting arsenic release and plant uptake in Bangladesh paddy soils. *Environ. Sci. Technol.* 2011; 45, 6080-6087