

EVALUACIÓN DE LA RETENCIÓN DE COBRE EN TRES ANDISOLES Y UN ALFISOL DEL SUR DE CHILE

Ricardo Cabeza, Dante Pinochet, Roberto Mac Donald, Daniela Weldt, Luis Gómez, Fernando Frez y Daniel Vega

Instituto de Ingeniería Agraria y Suelos. Universidad Austral de Chile, Casilla 567, Valdivia, Chile. Correspondencia: ricardocabeza@uach.cl

Evaluation of the retention of copper in three Andisoles and an Alfisol of southern of Chile

Key words: Volcanic soils, soil contamination, copper adsorption, heavy metals.

ABSTRACT

The aim of this experiment was to evaluate the capacity for copper (Cu) retention of three Andisoles (Puyehue, Port Fonck and Osorno), and one Alfisol (Cauquenes) in incubation-displacement of soil solution experiments. The soils were incubated with increasing amounts of Cu (0, 450, 900 and 1800 mg kg⁻¹) and leached with a solution of KSCN. The displaced Cu (Cu_L) and the available Cu in the soil (Cu-DTPA) was determined. Andisoles presented lower Cu_L values than the Alfisol. Among the Andisols Osorno soil presented the highest Cu-DTPA level, while Puyehue soil the lowest. The relation between Cu_L and Cu-DTPA, indicated that the Andisols presented a higher retention of Cu than the Alfisol, attributable mainly to the organic matter content.

Palabras claves: Suelos volcánicos, contaminación de suelos, adsorción de cobre, metales pesados.

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue evaluar la capacidad de retención de cobre (Cu) de tres Andisoles (Puyehue, Puerto Fonck y Osorno), y un Alfisol (Cauquenes) mediante un ensayo de incubación-desplazamiento de solución del suelo. Los suelos fueron incubados con dosis crecientes de Cu (0, 450, 900 y 1800 mg kg⁻¹) y lavados con una solución de KSCN. Se determinó el Cu desplazado (Cu_L) y el Cu disponible en el suelo (Cu-DTPA). Los Andisoles presentaron menores niveles de Cu_L que el Alfisol. Entre los Andisoles el suelo Osorno presentó los mayores niveles de Cu-DTPA y el suelo Puyehue los menores valores. La relación Cu_L y Cu-DTPA, indicó que los Andisoles presentaron una mayor retención de Cu que el Alfisol, atribuible principalmente al contenido de materia orgánica.

INTRODUCCIÓN

La contaminación de suelos con cobre (Cu) puede llegar a ser un serio problema en áreas con intensa actividad agrícola e industrial, en las cuales una gran cantidad de metales pesados son agregados al suelo mediante la adición de estiércol, fertilizantes o lodos municipales, además de la depositación atmosférica (Temminghoff et al., 1998). El Cu causa serios daños a los organismos vivos y, ante una eventual utilización de lodos municipales contaminados con metales pesados, es necesario conocer la capacidad de retención de metales en el suelo. Los suelos poseen contenidos de Cu muy diversos. Honorato et al. (2001) indicaron que los valores de Cu extraídos con DTPA para suelos derivados de cenizas volcánicas varían entre 4,3 a 10,8 mg kg⁻¹. Las propiedades de los suelos que afectan la capacidad de adsorber Cu y, por

lo tanto, su biodisponibilidad, son el contenido y tipo de materia orgánica (Temminghoff et al., 1998), arcillas, óxidos de Fe y Al (Parat et al., 2002) y el pH de la solución del suelo (Sparks, 1995; Fageria et al., 2002).

Según Peirano et al. (2002) los niveles de Cu que poseen los lodos municipales de localidades de la VI Región de Chile varían entre 50 a 785 mg kg⁻¹. Según la Norma Chilena para lodos, el máximo aporte de Cu es de 1500 mg kg⁻¹. Sin embargo, dosis crecientes a través del tiempo resultarían en una acumulación de metales pesados (Pinochet et al., 2002; Parat et al., 2002).

Los Andisoles del Sur de Chile presentan altos contenidos de materia orgánica (MO) y arcillas alofánicas. Estas propiedades le confieren al suelo una elevada capacidad de adsorción de Cu bajo formas poco disponibles.

El objetivo de este estudio fue evaluar

	Suelos			
	Cauquenes	Osorno	Puyehue	Puerto Fonck
Materia orgánica (g 100 g ⁻¹)	2,2	20,0	24,5	16,4
pH H ₂ O (1:2,5)	6,0	5,6	4,5	5,1
Aluminio extractable (mg kg ⁻¹)	34	1417	2678	820
Cationes intercambiables				
Calcio (cmol _c kg ⁻¹)	3,42	4,03	2,56	2,69
Magnesio (cmol _c kg ⁻¹)	2,00	1,20	0,60	0,45
Potasio (cmol _c kg ⁻¹)	0,15	0,27	0,30	0,18
Sodio (cmol _c kg ⁻¹)	0,07	0,10	0,11	0,15
Suma de bases (cmol _c kg ⁻¹)	5,64	5,60	3,57	3,47
Aluminio (cmol _c kg ⁻¹)	0,01	0,30	1,83	0,18
CICE (cmol _c kg ⁻¹)	5,65	5,90	5,40	3,65
Saturación de Al (g 100 g ⁻¹)	0,18	5,09	33,92	4,94
Cobre extraíble inicial (DTPA)				
Cobre (mg kg ⁻¹)	2,2	0,9	1,3	1,4
Textura (g 100 g⁻¹)				
Partículas (2000 - 63 μm)	48,8	18,9	53,8	35,7
(63 - 2 μm)	32,6	59,0	34,5	47,3
(< 2 μm)	18,6	22,1	11,7	17,0

Cuadro 1. Características químicas y físicas de los suelos.

Table 1. Chemical and physical characteristics of the soils.

la capacidad de adsorción del suelo ante la adición de una fuente soluble de Cu (como CuSO_4), utilizando tres suelos provenientes de cenizas volcánicas (Andisoles) y un suelo de origen granítico (Alfisol).

MATERIALES Y MÉTODOS

Se colectaron muestras de Andisoles en la X Región, pertenecientes a las Series Puyehue, Puerto Fonck y Osorno, las cuales corresponden a un transecto de suelos con orientación este-oeste, respectivamente (Cordillera de los Andes - Depresión Intermedia) (Beinroth et al., 1985; Díaz et al., 1960; y CIREN, 2003). Además, se utilizó un Alfisol de origen granítico (serie Cauquenes) como control. Los lugares donde se obtuvieron las muestras se encontraban bajo una condición de pradera permanente, colectadas a una profundidad de 0-20 cm. Se realizó una caracterización química de los suelos según la metodología descrita por Rowell (1996) y se determinó el contenido de arcillas por el método de Day (Forsythe, 1975) según se muestra en el Cuadro 1.

Se pesaron 850 g de cada suelo en triplicado, y a cada repetición se adicionaron dosis equivalentes a 0, 450, 900 y 1800 mg kg^{-1} de Cu (como CuSO_4 anhidro), previa humectación de las muestras hasta el 20% de la máxima capacidad de retención de agua (CRA) (Zagal et al., 2003). Las muestras fueron incubadas por 5 días a 28 ± 2 °C. Una vez finalizada la incubación, los suelos fue dispuestos en probetas de 250 mL con una perforación en el fondo de 1 cm de diámetro. Sobre la perforación se puso un papel filtro Whatman N° 4. La columna de suelo fue cubierto con una capa de arena de 1 a 2 cm. Los suelos fueron humedecidos hasta un 75% de la CRA. Posteriormente, se procedió a desplazar la solución del suelo mediante el goteo continuo de una solución indicadora de tiocianato de potasio al 0,5% (KCNS) a una frecuencia de 10 gotas por minuto (Adams, 1974; Föhse et al.,

1988). El sistema de goteo consistió en sondas con regulador, las que estaban conectadas a un matraz de 2 L que contenía la solución de KCNS. Se colectó la solución lixiviada de la probeta hasta el cambio de color del indicador (aproximadamente 70 mL).

La concentración de Cu en solución (Cu_L) fue determinada mediante espectrofotometría de absorción atómica a una longitud de onda de 324,7 nm. Luego el suelo de cada columna fue secado al aire y se realizó la extracción de Cu disponible con DTPA (Cu-DTPA) según la metodología de Lindsay y Norvell (1978).

Las variables analizadas Cu_L y Cu-DTPA fueron relacionadas con las dosis crecientes de Cu adicionado, mediante regresiones lineales y no lineales.

Descripción de las ecuaciones

La relación Cu_L y dosis fue descrita por una ecuación lineal:

$$y = a + bx$$

La relación entre el Cu-DTPA y la dosis fue descrita por una función hiperbólica:

$$y = \text{Cu DTPA máx } x / k + x$$

donde, *Cu DTPA* es la cantidad máxima de Cu-DTPA que puede ser extraído y *k* la concentración de Cu aplicado que se necesita para alcanzar la mitad de Cu-DTPA. La relación Cu_L y Cu-DTPA fue descrita por una función exponencial:

$$y = \text{Cu}_{Li} \exp^{(kx)}$$

donde, Cu_{Li} corresponde al Cu_L inicial ajustado a 0,5 mg kg^{-1} y *k* es el coeficiente de curvatura.

En el ajuste de estas relaciones se descontaron los niveles de Cu inicial de cada tratamiento control (0 mg kg^{-1} de Cu adicionado) tanto para el Cu_L como para el Cu-DTPA en cada tratamiento (450, 900 y 1800

mg kg⁻¹ de Cu), de forma que se expresará sólo el efecto de la dosis sobre los parámetros de las ecuaciones. Por ejemplo, si el valor inicial del Cu_L para un suelo sin adicionar Cu fue de 0,12 mg L⁻¹, este valor fue descontado a cada valor de Cu_L para el mismo suelo y cada nivel de aplicación de Cu, de esta forma se generó un valor inicial cero.

Análisis estadístico

El análisis estadístico consistió en una prueba t de Student al 5% de significancia para comparar las diferencias de los parámetros b de la ecuación lineal, k de la ecuación hiperbólica y de la ecuación exponencial que fueron ajustadas a los suelos analizados. El programa estadístico utilizado fue GraphPad Prism v 4.0.

que los Andisoles presentan un mecanismo de inmovilización distinto que el Alfisol ante la adición de Cu, lo cual fue reflejado en la baja cantidad de Cu_L.

Los mecanismos que actúan sobre la disponibilidad del Cu_L no fueron determinados en este estudio. Sin embargo, el tipo de arcilla, contenido de carbono orgánico y pH del suelo son los principales agentes que influyen sobre la disponibilidad del Cu (Mortvedt et al., 1991; Fageria et al., 2002). Los Andisoles poseen contenidos de arcillas amorfas (Beinroth et al., 1985) y óxidos de Fe y Al, los cuales presentan una alta afinidad por la adsorción de Cu (Alloway, 1995; Gomes et al., 2001). Los Andisoles presentaron pH más ácido que el Alfisol lo cual favorece la solubilidad del metal (Fageria et al., 2002), sin embargo,

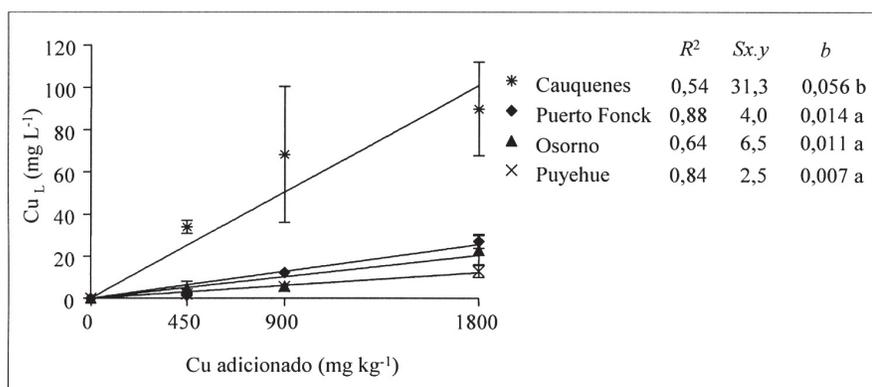


Figura 1. Relación entre la dosis de Cu y los niveles de Cu_L en tres Andisoles y un Alfisol del sur de Chile. Letras distintas indican diferencias estadísticas significativas ($P < 0,01$) según prueba t de Student. Para cada tratamiento n=12.

Figure 1. Relation between Cu dosis applied and Cu_L levels in three Andisoles and an Alfisol of southern Chile. Different letters denotes significant differences ($P < 0,01$) between treatment according t Student. For each treatment n=12.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra la relación entre Cu_L y Cu adicionado para los cuatro suelos en estudio. El ajuste de los valores experimentales en una ecuación lineal indicó que no presentaron variaciones significativas entre las pendientes de los Andisoles, diferenciándose del Alfisol cuya pendiente fue significativamente superior. Esto indicaría

este parámetro no reflejó la solubilidad de Cu observada, sugiriendo que otros parámetros fueron más relevantes. Gomes et al. (2001) mostraron que las sustancias húmicas presentan una adsorción preferencial por el Cu en relación a otros metales pesados (Pb, Ni, Co y Zn). La menor cantidad de Cu_L observada en Andisoles con respecto al Alfisol puede atribuirse principalmente a su mayor contenido de materia

orgánica (Cuadro 1). Esto sugiere que la materia orgánica juega un rol fundamental en la retención de Cu en el suelo y, por lo tanto, en la cantidad de Cu_L (Sparks, 1995).

La relación establecida para el Cu adicionado y la concentración de Cu disponible

Osorno, necesitará mayores contenidos de Cu para alcanzar los valores máximos de Cu-DTPA. Para comparar en forma relativa los tratamientos, el Cu-DTPA fue dividido por su respectivo valor máximo en cada suelo. La Figura 2B, indica que el

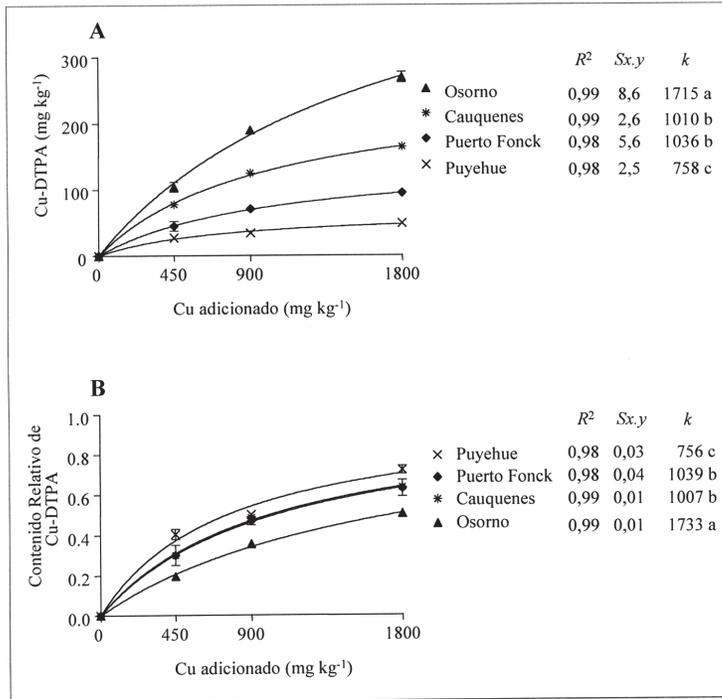


Figura 2. Relación entre la dosis de Cu aplicada y los niveles de Cu-DTPA en tres suelos Andisoles y un Alfisol del sur de Chile. A) Relación en términos absolutos y B) relación en términos relativos al Cu-DTPA máximo correspondiente a cada suelo. Letras distintas indican diferencias estadísticas significativas ($P < 0.01$) entre tratamientos según prueba t de Student. Para cada tratamiento $n=12$.

Figure 2. Relation between Cu dosis and Cu-DTPA levels in three Andisol and an Alfisol of southern Chile. A) Relation in absolute terms and B) relation in relative terms to the maximum Cu-DTPA of each soil. Different letters denotes significant differences ($P < 0.01$) between treatment according t Student. For each treatment $n=12$.

ble extraído con DTPA (Cu-DTPA), indicó que los suelos presentaron distintos comportamientos de retención ante la adición de Cu. En la Figura 2A, se muestra el Cu-DTPA extraído para los cuatro suelos en estudio, el suelo Osorno presentó los valores más altos de Cu-DTPA y el suelo Puyehue, los más bajos. La relación fue descrita por una función hiperbólica, la cual indica que la concentración de Cu-DTPA alcanzaría un máximo con cantidades distintas de Cu adicionado. Así, el suelo

suelo Osorno ($k=1733$) posee la capacidad de dejar una menor proporción de Cu-DTPA a las mismas cantidades agregadas que Cauquenes ($k=1007$). Puerto Fonck ($k=1039$) se comporta en forma similar al suelo Cauquenes, siendo el suelo Puyehue ($k=756$), el que posee la mayor proporción de aumento del Cu-DTPA. Lo anterior implica, que el suelo Osorno posee una mayor retención de Cu-DTPA ante adiciones crecientes de Cu.

La concentración de Cu_L fue relaciona-

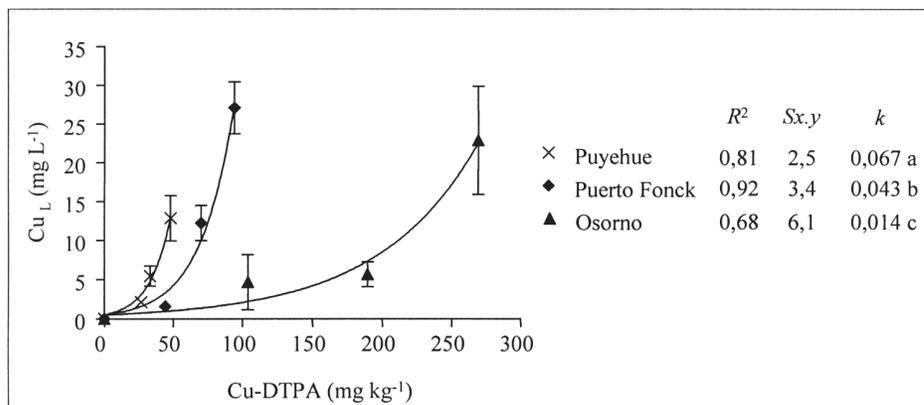


Figura 3. Relación entre el Cu-DTPA y los niveles de Cu_L en tres Andisoles del sur de Chile. Letras distintas indican diferencias estadísticas significativas ($P < 0.01$) según prueba *t* de Student. Para cada tratamiento $n=12$.
Figure 3. Relation between Cu-DTPA and Cu_L levels in three Andisoles of southern of Chile. Different letters denotes significant differences ($P < 0.01$) between treatment according *t* Student. For each treatment $n=12$.

da con el Cu-DTPA. En el caso de los Andisoles se utilizó una ecuación del tipo exponencial. La relación entre el Cu_L y Cu-DTPA (Figura 3) refleja que los Andisoles fueron capaces de retener el Cu en formas poco disponibles (no determinadas en este ensayo). En el suelo Osorno se encontraron los mayores niveles de Cu disponibles ($Cu_L + Cu-DTPA$) con una elevada concentración de Cu-DTPA en relación a los suelos Puerto Fonck y Osorno. Por otra parte, en el suelo Puerto Fonck aumentó principalmente el nivel de Cu_L en respuesta a adiciones crecientes de Cu al suelo. En el suelo Puyehue aumentaron levemente los niveles de Cu_L y Cu-DTPA ante las mismas adiciones de Cu, lo cual implica una mayor retención de Cu en comparación a los otros Andisoles. Esto sugiere que las formas de Al podrían tener participación en los procesos de retención de Cu (Parat et al., 2002; Stevenson y Cole, 1999), lo que concuerda con los mayores valores de saturación de Al encontrados para el suelo Puyehue (Cuadro 1). Los resultados son coincidentes con lo reportado por Latrille et al. (2003) quienes indican que la MO y las arcillas

alofánicas de Andisoles poseen alta afinidad por metales traza como el Cu.

CONCLUSIONES

Los Andisoles presentaron mayor retención de Cu que el Alfisol. Los niveles de Cu en solución fueron siempre menores en los Andisoles que en el Alfisol. Además, los niveles de Cu-DTPA tuvieron variaciones para los Andisoles, siendo el suelo Osorno el que presentó los mayores concentraciones de Cu-DTPA y el suelo Puyehue el con menores valores. El suelo Puerto Fonck se encuentra en una situación intermedia entre el suelo Osorno y el Puyehue. La relación Cu en solución y Cu disponible indicó que los Andisoles presentaron una mayor retención de Cu que el suelo Alfisol, atribuible principalmente al contenido de materia orgánica.

BIBLIOGRAFÍA

- ADAMS, F. 1974. Soil solution. In: The plant root and its environment. Ed. Carson, E.W. University of Virginia Press, Charlottesville, VA. U.S.A. 441-481.
- ALLOWAY, B.J. 1995. Heavy metals in soils. Second Edition. Blackie and Professional, London, Glasgow, UK. 332 p.
- BEINROTH, F., LUZIO, W., MALDONADO, F., ESWARAN, H. 1985. Proceedings of sixth internacional soil classification workshop, Chile and Ecuador. Part II: Tourguide for Chile. Sociedad Chilena de la Ciencia del Suelo. Santiago, Chile. 236 p.
- CIREN. 2003. Estudio agrológico X Región. Tomo I, publicación 123. Santiago, Chile. 199 p.
- DÍAZ, C., ASTUDILLO, J., ARANDA, G. 1960. Reconocimiento de suelos de las provincias de Osorno y Llanquihue. *Agricultura Técnica* 18: 125-205.
- FAGERIA, N, BALIGAR, V., CLARK, R. 2002. Micronutrients in crop production. *Advances in Agronomy* 77:185-268.
- FORSYTHE, W. 1975. Física de suelos. Manual de laboratorio. Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas. San José, Costa Rica. 212 p.
- FÖHSE, D., CLAASSEN, N., JÜNGK, A. 1988. Phosphorus efficiency of plants. I. External and internal P requirement and P uptake efficiency of different plant species. *Plant and Soil* 110: 101-109.
- GOMES, P., FONTES, M., DA SILVA, A., MENDONÇA, E., NETTO, A. 2001. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. *Soil Science Society of American Journal* 65:1115-1121.
- HONORATO, R., BARRALES, L., SILVA, H., SAAVEDRA, N. 2001. Relación entre el cobre extraído con EDTA y DTPA en suelos desde la IV a la X Región de Chile con y sin antecedentes de contaminación. *Revista de la Ciencia del Suelo y Nutrición Vegetal* 1(2): 70-76.
- LATRILLE, C., DENAIX, L., LAMY, I. 2003. Interaction of copper and zinc with allophane and organic matter in the B horizon of an andosol. *European Journal of Soil Science* 54: 357-364.
- LINDSAY, W.L. NORVELL, W.A. 1978. Development of DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of American Journal* 42:421-428.
- MORTVEDT, J., COX, F., SHUMAN, M., WELCH, R. 1991. Micronutrients in Agriculture. Second edition. Soil Science Society of America. Book Series Nº 4. U.S.A. 760 p.
- PARAT, C., CHAUSSOD, R., LÉVÊQUE, J., DOUSSET, S., ANDREUX, F. 2002. The relationship between copper accumulated in vineyard calcareous soils and soil organic matter and iron. *European Journal of Soil Science* 53: 663-669.
- PEIRANO, P., LASTRA, O., ESPINOZA, J., BORIE, G., AGUILERA, M. 2002. Caracterización del contenido de metales pesados en lodos para uso en suelos. *Boletín de la Sociedad Chilena de la Ciencia del Suelo* 18: 256-258.
- PINOCHET, D., AGUIRRE, J., QUIROZ, E. 2002. Estudio de la lixiviación de cadmio, mercurio y plomo en suelos derivados de cenizas volcánicas. *Agro Sur* 30(1): 51-58.
- ROWELL, D.L. 1996. Soil science: methods and applications. Ed. Longman. London, UK. 350 p.
- SPARKS, D. 1995. Environmental soil chemistry. Academic Press. San Diego, California, U.S.A. 267 p.
- STEVENSON, F.J., COLE, M.A. 1999. Cycles of soil: Carbon, Nitrogen, Phosphorus, Sulfur, Micronutrients. Second Edition. John Wiley and Sons, New York, U.S.A. 448 p.
- TEMMINGHOFF, E., Van DER ZEE, S., De HAAN, F. 1998. Effects of dissolved organic matter on the mobility of copper in a contaminated sandy soil. *European Journal of Soil Science* 49:617-628.
- ZAGAL, E., LONGERI, L., VIDAL, I., HOFFMAN, G., GONZÁLES, R. 2003. Influencia de la adición de nitrógeno y fósforo sobre la descomposición de paja de trigo en un suelo derivado de cenizas volcánicas. *Agricultura Técnica* 63: 403-415.