

# Disminución de absorción del arsénico por hortalizas cultivadas en suelos impactados por actividades mineras: El primer estudio chileno

## Arsenic uptake reduction by vegetables grown in mining-polluted soils: The first ever Chilean study

Ulriksen, C.<sup>a</sup>, Peñaloza, P.<sup>a</sup>, Neaman, A.<sup>b\*</sup>

<sup>a</sup> Escuela de Agronomía, Facultad de Ciencias Agronómicas y de los Alimentos, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Quillota, Chile.

<sup>b</sup> Instituto de Ingeniería Agraria y Suelos, Facultad de Ciencias Agrarias y Alimentarias, Universidad Austral de Chile, Valdivia, Chile.

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 17.08.2021

Accepted 16.10.2021

#### Keywords:

Amendments

Arsenic

Copper

Mining

*Lactuca sativa*

Immobilization

Short communication,

Soil Science

#### \*Corresponding author:

Alexander Neaman

E-mail address:

[alexander.neaman@gmail.com](mailto:alexander.neaman@gmail.com)

### ABSTRACT

Leafy vegetables grown on arsenic-polluted soils will absorb it into edible parts. Thus, consumption of such vegetables increases arsenic human exposure. In this study, we compared the effects of different soil amendments on arsenic concentrations in edible tissues of lettuce grown in a soil affected by copper mining activities and evaluated the usefulness of the soluble fraction of arsenic in soil as a predictor of arsenic uptake by lettuce. Lettuce from the plots amended with compost + FeSO<sub>4</sub> tended to have lower foliar concentrations of arsenic. These amendments showed no detrimental effects on plant development. Therefore, the application of soil amendments can be considered a viable alternative method to reduce the solubility of arsenic in soil and its concentration in lettuce. The present paper is the first out of Chile to highlight the possibility of reducing arsenic concentrations in vegetable crops. However, more studies are needed to uncover the mechanism of action of the combination of compost + FeSO<sub>4</sub> in reducing arsenic uptake by crops.

### RESUMEN

Hortalizas de hoja cultivadas en suelos con altas concentraciones de arsénico absorben este elemento en sus tejidos comestibles. Por lo tanto, el consumo de estas hortalizas aumenta la exposición humana al arsénico. En este trabajo, se comparó el efecto de diferentes enmiendas sobre la concentración de arsénico en los tejidos comestibles de lechugas cultivadas en un suelo impactado por actividades mineras y se evaluó la utilidad de la fracción soluble de arsénico en el suelo como predictor de la absorción de este elemento en lechugas. La combinación de compost + FeSO<sub>4</sub> ayudó a disminuir la concentración foliar de arsénico en las lechugas. Por lo tanto, la aplicación de enmiendas es una alternativa viable para disminuir la solubilidad de arsénico en el suelo y la concentración foliar de este elemento en lechuga. Este trabajo es el primero en Chile en estudiar las posibilidades de reducción de concentraciones de arsénico en hortalizas. Sin embargo, se requiere profundizar en el mecanismo de acción de la combinación de compost+FeSO<sub>4</sub> en la disminución de concentración de arsénico en cultivos.

**Palabras clave:** enmiendas, arsénico, cobre, minería, *Lactuca sativa*, inmovilización.

### INTRODUCCIÓN

La minería de cobre es la actividad económica más importante de Chile. El problema ambiental histórico que ha traído consigo esta actividad es ampliamente conocido, particularmente en relación con la contaminación de suelos agrícolas por metales y metaloides. Como es de esperar, el cobre es el principal contaminante en los suelos afectados por la minería de cobre en Chile central (Ginocchio *et al.*, 2002). Por otro lado,

el arsénico está generalmente presente en cantidades importantes en los sulfuros de cobre (O'Neill, 1995), causando su elevada concentración en dichos suelos.

Hortalizas de hoja cultivadas en suelos con altas concentraciones de arsénico absorben este elemento en sus tejidos comestibles (Aguilar *et al.*, 2018). Por lo tanto, su consumo puede convertirse en una importante fuente de exposición prolongada al arsénico (Lizardi *et al.*, 2020). Varios estudios se han enfocado en el uso de distintas enmiendas para disminuir la ab-

sorción de arsénico en hortalizas (Warren *et al.*, 2003; Karczewska *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2012; Arco-Lazaro *et al.*, 2018). Los estudios comparativos del efecto de diferentes enmiendas sobre la absorción de arsénico en hortalizas son escasos. Por lo tanto, el objetivo primario de este estudio fue comparar el efecto de diferentes enmiendas sobre la concentración de arsénico en los tejidos comestibles de lechugas cultivadas en un suelo impactado por actividades de la minería de cobre.

Por otro lado, la fracción soluble de elementos en el suelo fue propuesta como un buen predictor de su disponibilidad para las plantas (Lillo-Robles *et al.*, 2020). Por lo tanto, el objetivo secundario fue evaluar la utilidad de fracción soluble de arsénico en el suelo como predictor de la absorción de este elemento en lechugas.

## MATERIALES Y MÉTODOS

El experimento se realizó en dos parcelas de 5 m x 12 m, una en un suelo contaminado, en Catemu (32° 47' 07.4940" S, 70° 56' 41.6953" W) y otra un suelo control, en Quillota (32° 52' 57.3780" S, 71° 12' 25.2471" W), en la Región de Valparaíso. En cada parcela, se tomaron cinco muestras de suelo, las cuales se secaron a 40 °C y tamizaron a un diámetro de partícula < 2 mm. Las características químicas de los suelos se determinaron por métodos de rutina (Sadzawka *et al.*, 2006). Asimismo, las concentraciones totales de cobre y arsénico fueron determinadas digiriendo los suelos con ácidos nítrico y perclórico concentrados. Para evitar la volatilización de arsénico durante la digestión, se usaron tubos refrigerantes (Verlinden, 1982). Luego, las concentraciones de cobre y arsénico fueron determinadas por espectrofotometría de absorción atómica. Para la determinación de arsénico, se utilizó un generador de hidruros. La calidad analítica fue asegurada usando duplicados y muestras de referencia de suelos (Sadzawka *et al.*, 2015).

La parcela de Quillota fue usada como referencia para el desarrollo del cultivo en un suelo no contaminado. En esta parcela, no se aplicó ninguna enmienda. Por otro lado, se aplicaron los siguientes tratamientos en la parcela de Catemu:

Control, sin enmiendas;  
Sulfato de hierro,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (188 g m<sup>-2</sup>);  
Compost (15 L m<sup>-2</sup>);  
Compost (15 L m<sup>-2</sup>) y sulfato de hierro (188 g m<sup>-2</sup>);  
Sulfato de zinc,  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (188 g m<sup>-2</sup>);  
Peróxido de calcio (188 g m<sup>-2</sup>);  
Fosfato diamónico (188 g m<sup>-2</sup>);  
Vivianita (188 g m<sup>-2</sup>).

La vivianita ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) fue sintetizada en condiciones de terreno al mezclar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  con  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  según descrito por Rosado *et al.* (2002). Las enmiendas fueron incorporadas al suelo con una pala, el 22 de abril de 2019. El cultivo de lechuga fue realizado durante el verano de 2020, utilizando la variedad *gallega de verano*. El trasplante fue realizado el 19 de marzo de 2020. En la parcela de Quillota, las plantas fueron fertilizadas con urea, en dosis de 84 g m<sup>-2</sup>, mientras que en la parcela de Catemu no se aplicó ninguna fertilización debido a elevada conductividad eléctrica del suelo en esta parcela (Cuadro 1).

La cosecha se realizó entre el 7 y 14 de mayo 2020, alcanzando la madurez de consumo. Para cada tratamiento, se cosecharon tres lechugas elegidas al azar, las cuales fueron analizadas por separado. Se aplicó el siguiente procedimiento secuencial: agua potable, 0,1 M HCl, agua desionizada, 0,05 M EDTA, agua de desionizada y nuevamente agua desionizada. Luego, las muestras se secaron a 40 °C. Se registró la biomasa seca de cada lechuga. Posteriormente, las plantas fueron molidas. El procedimiento de digestión y análisis fue idéntico al descrito anteriormente para suelos

**Cuadro 1.** Propiedades químicas de los suelos en las parcelas experimentales en Catemu (suelo contaminado) y en Quillota (suelo control), antes de aplicar las enmiendas. Se muestran el promedio y la desviación estándar (n = 5).

**Table 1.** Chemical properties of soils from experimental plots in Catemu (polluted soil) and from Quillota (control soil) before amendment application. Average and standard deviations (n = 5) are shown.

Área de estudio	pH *	CE (dS m <sup>-1</sup> )	Compost (%)	Cu total (mg kg <sup>-1</sup> )	As total (mg kg <sup>-1</sup> )
Catemu	7,7 ± 0,04	5,3 ± 1,2	2,0 ± 0,12	535 ± 45	20 ± 1,4
Quillota	6,2 ± 0,27	1,2 ± 0,32	2,9 ± 0,62	74 ± 5,9	13 ± 3,0
Línea base **	n.a.	n.a.	n.a.	134	13

\* pH fue determinado en el extracto de 0,1 M  $\text{KNO}_3$  (razón suelo/solución de 1/2,5) (Stuckey *et al.*, 2008).

\*\* concentraciones naturales (o "concentraciones de línea base") de cobre y arsénico en la cuenca del río Aconcagua (Neaman *et al.*, 2020).

CE = conductividad eléctrica determinada en el extracto de pasta saturada.

n.a. = no aplicable.

(Verlinden, 1982). La calidad analítica fue asegurada usando duplicados y muestras de referencia de plantas (Sadzawka *et al.*, 2015).

Al momento de la cosecha de lechugas, se tomó una muestra compuesta del suelo, en cada uno de los tratamientos. En estas muestras, las concentraciones arsénico solubles fueron determinadas en el extracto de 0,1 M  $\text{KNO}_3$  (razón suelo/solución de 1/2,5) (Stuckey *et al.*, 2008). Las suspensiones de suelo fueron centrifugadas y filtradas a través de filtros de jeringa de 0,2  $\mu\text{m}$  previo a los análisis por espectrofotometría de absorción atómica. Finalmente, se realizó una regresión lineal entre la concentración soluble de arsénico en el suelo y la concentración foliar de este elemento en la lechuga.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

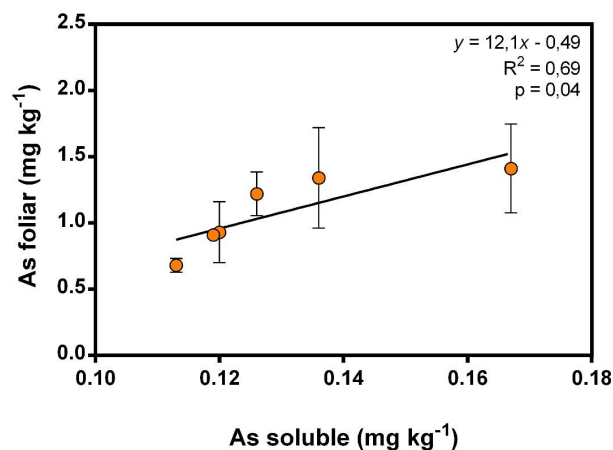
Los suelos en ambas parcelas son aluviales y pertenecen a la misma cuenca del río Aconcagua. Por lo tanto, estos suelos tienen el mismo origen (Cuadro 1). La elevada conductividad eléctrica en la parcela de Catemu probablemente se debe a una fertilización excesiva.

Los suelos en el área de Catemu fueron impactados por actividades históricas de la minería de cobre, mientras que los suelos en el área de Quillota no tuvieron tales impactos (Aguilar *et al.*, 2011). En consecuencia, las concentraciones totales de cobre y arsénico en la parcela de Catemu (Cuadro 1) superaron las concentraciones de línea base en la cuenca del río Aconcagua (Neaman *et al.*, 2020).

Se observó una relación entre arsénico foliar en lechugas y arsénico soluble en el suelo ( $p < 0,05$ ; Figura 1). Se ha documentado que la concentración de arsénico en tejidos vegetales responde proporcionalmente a la concentración de este elemento en el suelo; sin embargo, a concentraciones más altas de arsénico en el suelo, esta proporción puede aumentar varias veces (McBride, 2013).

Sólo la combinación de compost +  $\text{FeSO}_4$  tuvo una disminución considerable de la concentración de arsénico en lechugas, en comparación con los otros tratamientos (Cuadro 2). La combinación de compost +  $\text{FeSO}_4$  fue eficiente en disminuir la absorción foliar de arsénico (Fresno *et al.*, 2016). El mecanismo de acción de sulfato de hierro se relaciona a la oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  y la precipitación de óxidos de hierro. El arsénico se adsorbe en la superficie de estos óxidos de hierro, disminuyendo su fitodisponibilidad (Warren *et al.*, 2003). Por otro lado, el efecto de materia orgánica sobre la solubilidad de arsénico en el suelo es inconsistente (Moreno-Jimenez *et al.*, 2012). El estudio de Fresno *et al.* (2016) intentó revelar el mecanismo de acción de la combinación de compost +  $\text{FeSO}_4$  sobre la absorción foliar de arsénico en los cultivos, pero este mecanismo aún queda poco claro.

No obstante, el estudio de Arco-Lazaro *et al.* (2018) demuestra que la combinación de compost +  $\text{FeSO}_4$  fue ineficiente para tal propósito. Por lo tanto, desde el punto de vista práctico, resulta difícil elegir una enmienda (o combinación de enmiendas) basándose sólo en la revisión de literatura, requiriendo realizar estudios sitio-específicos.



**Figura 1.** Regresión entre arsénico soluble en el suelo y arsénico foliar en lechuga, en la parcela de Catemu (suelo contaminado). Para arsénico soluble, se utilizó una muestra compuesta del suelo. Para arsénico foliar, se muestran el promedio de tres repeticiones. Las barras representan la desviación estándar ( $n=3$ ).

**Figure 1.** Regression between soluble arsenic in the soil and foliar arsenic in lettuce in samples from the Catemu plot (polluted soil). For soluble arsenic, a composite soil sample was used. For foliar arsenic, the average of the three replicates is shown. The bars represent the standard deviation ( $n=3$ ).

**Cuadro 2.** Efecto de enmiendas sobre la biomasa foliar de lechuga y su absorción de cobre y arsénico, en la parcela de Catemu (suelo contaminado), durante el segundo año de estudio. Se muestran el promedio y la desviación estándar ( $n=3$ ).

**Table 2.** Effect of amendments on lettuce foliar biomass and the absorption of copper and arsenic in the Catemu plot (polluted soil) during the second year of the study. Average and standard deviations ( $n=3$ ) are shown.

Tratamiento	Biomasa foliar (g, peso seco)	Cu foliar (mg kg <sup>-1</sup> )	As foliar (mg kg <sup>-1</sup> )
Control	19 ± 6,0	21 ± 0,80	1,3 ± 0,38
Sulfato de hierro	28 ± 2,6	17 ± 0,81	1,41 ± 0,34
Compost	27 ± 1,6	23 ± 0,00	1,23 ± 0,17
Compost + $\text{FeSO}_4$	25 ± 1,8	18 ± 1,6	0,68 ± 0,05
Peróxido de calcio	28 ± 5,1	17 ± 1,6	0,91 ± 0,02
Fosfato diamónico	23 ± 5,6	20 ± 0,81	0,93 ± 0,23

La biomasa de lechugas cultivadas en el suelo contaminado (Catemu; Cuadro 2) fue considerablemente mayor, en comparación a lechugas cultivadas en el suelo no contaminado ( $11 \pm 2,6$  g). La elevada conductividad eléctrica del suelo en la parcela de Catemu (Cuadro 1) sugiere que este suelo tiene altas concentraciones de nutrientes, lo que puede explicar el mayor desarrollo de las lechugas en esta parcela. Se destaca que las enmiendas utilizadas no tuvieron efectos perjudiciales sobre el desarrollo de las plantas.

No obstante, las enmiendas aplicadas al suelo contaminado no lograron disminuir las concentraciones de arsénico en lechugas a una concentración similar en plantas cultivadas en el suelo no contaminado (Cuadro 2). En la parcela de Quillota (suelo control), las concentraciones foliares de Cu y As fueron de  $10 \pm 0,61$  mg kg<sup>-1</sup> y bajo el límite de detección ( $< 0,05$  mg kg<sup>-1</sup>), respectivamente. Si bien las concentraciones foliares de Cu fueron más altas en Catemu en comparación con Quillota (Cuadro 2), no se apreció ningún síntoma visual de toxicidad en las lechugas (Figura 2).

## CONCLUSIONES

El presente trabajo es novedoso por ser el primero en Chile en estudiar las posibilidades de reducción de concentraciones de arsénico en el órgano vegetal comestible de lechuga.

La combinación de compost + FeSO<sub>4</sub> tiende a disminuir la concentración de arsénico en lechugas.

La fracción soluble de arsénico en el suelo es un buen predictor de la absorción de este elemento en lechugas.

## AGRADECIMIENTOS

El presente estudio fue financiado por Anglo American Sur S.A., contrato número 3.17.0052.1. La publicación de este artículo fue autorizada el 17 de agosto de 2021. Los autores agradecen valiosos comentarios de la Dra. Carmen del Campillo y la Dra. Isabel González. Finalmente, los autores agradecen a Andrei Tchoutrakov por la edición de inglés.



**Figura 2.** Plantas de lechuga lechugas cultivadas en un suelo impactado por actividades de la minería de cobre.

**Figure 2.** Lettuce plants grown in soil impacted by copper mining activities.

## REFERENCIAS

- 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, 125–144. <https://doi.org/10.4067/S0718-95162011000300010>
- Aguilar, M., Mondaca, P., Ginocchio, R., Vidal, K., Sauvé, S., Neaman, A., 2018. Comparison of exposure to trace elements through vegetable consumption between a mining area and an agricultural area in central Chile. *Environmental Science and Pollution Research* 25, 19114–19121. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2116-x>.
- Arco-Lazaro, E., Pardo, T., Clemente, R., Bernal, M.P., 2018. Arsenic adsorption and plant availability in an agricultural soil irrigated with As-rich water: Effects of Fe-rich amendments and organic and inorganic fertilisers. *Journal of Environmental Management* 209, 262–272. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.12.042>.
- Fresno, T., Moreno-Jimenez, E., Penalosa, J.M., 2016. Assessing the combination of iron sulfate and organic materials as amendment for an arsenic and copper contaminated soil. A chemical and ecotoxicological approach. *Chemosphere* 165, 539–546. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.039>.
- Ginocchio, R., Rodríguez, P.H., Badilla-Ohlbaum, R., Allen, H.E., Lagos, G.E., 2002. Effect of soil copper content and pH on copper uptake of selected vegetables grown under controlled conditions. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21, 1736–1744. <https://doi.org/10.1002/etc.5620210828>.
- Karczewska, A., Kocan, K., Tyma, D., Galka, B., 2009. Effects of phosphorus and iron compounds on arsenic uptake by selected vegetable species from soils polluted with this element. *Fresenius Environmental Bulletin* 18, 1975–1980.
- Lillo-Robles, F., Tapia-Gatica, J., Díaz-Sieffer, P., Moya, H., Celis-Diez, J.L., Santa Cruz, J., Ginocchio, R., Sauvé, S., Brykov, V.A., Neaman, A., 2020. Which soil Cu pool governs phytotoxicity in field-collected soils contaminated by copper smelting activities in central Chile? *Chemosphere* 242, 125176. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125176>.
- Liu, C.P., Luo, C.L., Xu, X.H., Wu, C.A., Li, F.B., Zhang, G., 2012. Effects of calcium peroxide on arsenic uptake by celery (*Apium graveolens* L.) grown in arsenic contaminated soil. *Chemosphere* 86, 1106–1111. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.12.033>.
- Lizardi, N., Aguilar, M., Bravo, M., Fedorova, T.A., Neaman, A., 2020. Assessment of health risk due to the consumption of vegetables grown near a copper smelter in central Chile. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 20, 1472–1479. <https://doi.org/10.1007/s42729-020-00226-w>.
- McBride, M.B., 2013. Arsenic and lead uptake by vegetable crops grown on historically contaminated orchard soils. *Applied and Environmental Soil Science* 2013, 283472. <https://doi.org/10.1155/2013/283472>.
- Moreno-Jimenez, E., Esteban, E., Penalosa, J.M., 2012. The Fate of Arsenic in Soil-Plant Systems, in: Whitacre, D. M., (Ed.), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Springer Nature, Switzerland, Vol 215. pp. 1–37.
- Neaman, A., Valenzuela, P., Tapia-Gatica, J., Selles, I., Novoselov, A.A., Dovletyarova, E.A., Yáñez, C., Krutyakov, Y.A., Stuckey, J.W., 2020. Chilean regulations on metal-polluted soils: The need to advance from adapting foreign laws towards developing sovereign legislation. *Environmental Research* 185, 109429. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109429>.
- O'Neill, P., 1995. Arsenic., in: Alloway, B. J., (Ed.), *Heavy Metals in Soils*. Blackie Academic & Professional, London, UK, pp. 105–121.
- Rosado, R., del Campillo, M.C., Martínez, M.A., Barron, V., Torrent, J., 2002. Long-term effectiveness of vivianite in reducing iron chlorosis in olive trees. *Plant and Soil* 241, 139–144. <https://doi.org/10.1023/a:1016058713291>.
- Sadzawka, A., Carrasco, M.A., Grez, R., Mora, M.L., Flores, H., Neaman, A., 2006. *Métodos de análisis recomendados para los suelos de Chile*. Serie actas INIA N° 34. Instituto de Investigaciones Agropecuarias, Santiago, Chile.
- Sadzawka, A., Carrasco, M.A., Demanet, R., Flores, R., Grez, R., Mora, M., Neaman, A., Romeny, G., Zagal, E., 2015. Guía para la validación de los métodos de análisis de lodos y de suelos receptores de lodos. *Sociedad Chilena de la Ciencia del Suelo*. Universidad de Concepción, Chillán.
- Stuckey, J.W., Neaman, A., Ravella, R., Komarneni, S., Martínez, C.E., 2008. Highly charged swelling mica reduces free and extractable Cu levels in Cu-contaminated soils. *Environmental Science & Technology* 42, 9197–9202. <https://doi.org/10.1021/es801799s>.
- Verlinden, M., 1982. On the acid decomposition of human blood and plasma for the determination of selenium. *Talanta* 29, 875–882. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(82\)80260-9](https://doi.org/10.1016/0039-9140(82)80260-9).
- Warren, G.P., Alloway, B.J., Lepp, N.W., Singh, B., Bocheureau, F.J.M., Penny, C., 2003. Field trials to assess the uptake of arsenic by vegetables from contaminated soils and soil remediation with iron oxides. *Science of the Total Environment* 311, 19–33. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00096-2](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00096-2).

