

Efecto de la calidad de la materia orgánica asociada con el uso y manejo de suelos en la retención de cadmio, en sistemas altoandinos de Colombia

Effect of the organic matter quality associated with the use and management of soils in the cadmium retention in high Andean systems of Colombia

Isabel del Socorro Bravo Realpe^{1*}, Camilo Andrés Arboleda Pardo¹ y Francisco José Martín Peinado²

¹Universidad del Cauca, Departamento de Química. Grupo de Agroquímica, Popayán, Colombia. ²Universidad de Granada, departamento de Edafología y Química Agrícola. Granada, España. *Autora para correspondencia: ibravo@unicauca.edu.co

Rec.: 20.08.2013 Acep.: 26.01.2014

Resumen

El cadmio (Cd) proveniente de suelos afectados por intemperismo y actividades antropogénicas puede producir efectos tóxicos, asociados con la baja afinidad de las formas adsorbentes, la alta solubilidad y la movilidad. Es de gran importancia conocer los fenómenos de adsorción y los factores de movilidad de este elemento y predecir su posible toxicidad en suelos de la región altoandina de Colombia cuyo sistema de uso está cambiando a pasturas y cultivos con aplicación de fertilizantes fosfatados que contienen cadmio. Para determinar la influencia en la retención y el factor de movilidad de Cd en estos suelos de la subcuenca Río Las Piedras, Departamento del Cauca (Colombia), utilizados en sistemas de bosque, cultivo de papa (*Solanum tuberosum*) y pastura de kikuyo (*Pennisetum clandestinum*) fueron caracterizados por sus propiedades físicas y químicas, encontrando alta acidez, presencia de alófanos, alto contenido de carbono orgánico, alta capacidad de intercambio catiónico, y baja densidad. Para determinar la influencia en la retención y el factor de movilidad de cadmio, la calidad de la materia orgánica (M.O) fue evaluada mediante índices de humificación obtenidos por la caracterización de sus diferentes fracciones. La retención fue evaluada mediante isotermas de adsorción de Freundlich en ácidos húmicos en suelos de los tres sistemas de uso. Los valores encontrados de K (máxima capacidad de adsorción) y n (fuerza de retención) fueron, respectivamente, de 131.98 y 1.18 en suelos de bosque, 340.93 y 1.19 en cultivo, y 170.36 y 1.19 en pasturas. La calidad de la M.O. tiene un efecto significativo en estos procesos, así, una mejor calidad redundó en menor movilidad de cadmio, previniendo contaminación de aguas subterráneas y toxicidad por bioacumulación de cadmio.

Palabras clave: Ácidos húmicos, cadmio, factor de movilidad, materia orgánica, suelos altoandinos.

Abstract

Cadmium from soils by weathering and anthropogenic activities can have produce toxic effects associate to low affinity of adsorbents forms, high solubility and mobility. It is very important to conduct studies leading to knowledge of adsorption phenomena and cadmium mobility factors and predict possible toxicity in High Andean soils whose use is changing to pastures and crops with applications of phosphate fertilizer with presence of Cd in composition. High Andean soils subbasin Río Las Piedras, (Department of Cauca), with systems of forest, crop and pasture were characterized by physical and chemical properties, highlighting strong acidity, presence of allophanes, high in organic carbon, high

cation exchange capacity, low density of soil. The quality of soil organic matter was assessed by different humification index obtained with the different fractions characterized to determine the influence on cadmium retention phenomenon and mobility factor. The retention was evaluated by Freundlich adsorption isotherms in humic acids and soils of the three systems. The K (maximum adsorption capacity) and n (retention force) values correspond to 131.98 and 1.18 in forest soils, 340.93 and 1.19 for crop, 170.36 and 1.19 in pasture, and are lower than those of humic acids in the three systems. The quality of the organic matter has a significantly effect on these processes, better quality results in less mobility preventing groundwater contamination and bioaccumulation toxicity.

Key word: Cadmium, high Andean soils, humic Acid, mobility factor, organic matter.

Introducción

Entre los metales pesados considerados como agentes contaminantes que modifican las condiciones del medio ambiente se destacan plomo, cadmio (Cd) y mercurio (Babejova *et al.*, 2001). Algunas actividades antrópicas incrementan la concentración de estos elementos y originan toxicidad en los ecosistemas (Montenegro, 2002; Kabata y Arun, 2007). La fitotoxicidad de los metales pesados se manifiesta principalmente en suelos ácidos, afecta el crecimiento y la formación de raíces laterales y secundarias de la planta (Tadeo y Gómez-Cadenas, 2008). El cadmio presenta baja afinidad por formas adsorbentes lo que repercute en alta solubilidad y movilidad, produciendo efectos altamente tóxicos en suelos, plantas, microorganismos y seres humanos (Guzmán y Barreto, 2011). En forma natural, el cadmio está asociado con minerales de fósforo y zinc, por esta razón se puede encontrar en fertilizantes o llegar a convertirse en metal bioacumulable a partir de suelos con aplicación continuada de fertilizantes fosfatados o abonos orgánicos procedentes de residuos municipales (Bonomelli *et al.*, 2003). La composición de la materia orgánica y la fase mineral del suelo, al igual que el pH, tienen efectos significativos en la adsorción de Cd; suelos con altos contenidos de M.O. u óxidos de hierro adsorben más Cd que los que tienen grandes cantidades de arcillas tipo 2:1, no obstante, presenten alta CIC (capacidad de intercambio catiónico) (Lofts *et al.*, 2005). La fracción orgánica más estable, a la vez más resistente a la mineralización, en general puede retener los metales pesados, y en particular el Cd, en formas no disponibles. Sin embargo, la materia orgánica del suelo (MOS) puede tener efectos opuestos sobre la

adsorción de este elemento, la fracción soluble logra acomplejarlo, facilita su movilidad en el suelo y al mineralizarse permite mayor disponibilidad para las plantas (Clemente y Bernal, 2006).

La toxicidad de los metales depende, además, de la movilidad y la reactividad con otros componentes del ecosistema. La evaluación de estas características se realiza mediante la extracción secuencial de Tessier (Tessier, 1980) que permite obtener fracciones del metal, predecir su movilidad y reactividad (Rao *et al.*, 2008) y determinar el factor de movilidad a partir de las fracciones del metal (Kabala y Singh, 2001). Igualmente es posible describir el comportamiento de la adsorción de Cd en el suelo mediante diferentes modelos matemáticos, conocidos como isothermas de adsorción para predecir la capacidad y fuerza de retención del metal (Kabata y Arun, 2007; Limousin, 2007).

Los suelos altoandinos de la subcuenca Rio Las Piedras, Cauca, Colombia, contribuyen a la regulación de fuentes hídricas y al ciclo del carbono, no obstante son fuertemente ácidos, presentan baja fertilidad, con severa deficiencia de P y están sometidos a procesos de expansión de la frontera agrícola con aplicación de fertilizantes fosfatados, algunos de ellos con contenidos apreciables de cadmio que puede generar problemas de contaminación, tanto en el suelo como en las fuentes de agua. El objetivo principal de este estudio fue conocer el efecto del sistema de uso del suelo sobre los fenómenos de adsorción, fraccionamiento y movilidad de Cd, la contribución de ácidos húmicos y la influencia de la calidad de la MOS en estos procesos en suelos altoandinos de la subcuenca del Rio Las Piedras, Cauca, Colombia.

Materiales y métodos

Descripción de la zona y suelos en estudio.

La zona en estudio se localiza en la microcuenca Santa Teresa, cuenca andina de alta montaña del río Las Piedras, en el departamento del Cauca (Colombia), entre 2.850 y 3.238 m.s.n.m., a 2° 26' 17.73" N, 76° 24' 17.32" O. El clima en la zona es frío y húmedo, con temperatura promedio de 10.4°C y precipitación, promedio anual, entre 1.050 y 1.200 mm. Los suelos se clasifican como Andisoles, *Typic Hapludands* (IGAC, 2009) utilizados para bosques, pasturas y cultivos.

Muestreo y caracterización de suelos.

Se seleccionaron tres unidades de muestreo (parcelas) teniendo en cuenta el uso de los suelos: sistemas de bosque con presencia de motilón (*Freziera canescens*), encenillo (*Weinmannia tomentosa*) y quina (*Cinchona pubescens*); cultivo de papa (*Solanum tuberosum*); y pastura de kikuyo (*Pennisetum clandestinum*). Los bosques y pasturas tenían un tiempo de permanencia de quince años, aproximadamente. El tiempo previo al ensayo a partir del inicio del cambio de uso de bosque a cultivo de papa, era de un año, proceso acompañado de aplicación de cal Dolomita, treinta días antes de la siembra y corrección de deficiencia de fósforo con aplicación de fosforita y abonos orgánicos compostados, elaborados a partir de residuos de vegetales y animales y manejados con branza conservacionista. Las pasturas de kikuyo (*Pennisetum clandestinum*) tienen labranza cero.

Las muestras de suelo fueron tomadas en el horizonte A, a una profundidad de 0 - 10 cm para pastura y de 0 - 20 cm para suelos de bosque y cultivo. Cada parcela comprendió 400 m² en donde cada 5 m se tomó muestras de suelo de 1 kg, para un total de 25 submuestras que fueron mezcladas de forma homogénea para obtener una muestra compuesta por parcela. Para la georreferenciación se utilizó el sistema GPS Garmin 60CS; para medir el grado de inclinación del terreno se utilizó un clinómetro Konus, dando como resultados 10.5% para cultivo, 17.6% para bosque y 19.44% para pastura.

Las muestras compuestas de suelos fueron secadas a temperatura ambiente y

tamizadas en malla No.10 para determinar algunas propiedades físicas y químicas, de acuerdo con la Norma Técnica Colombiana NTC ISO/IEC 17025:2005, siguiendo la metodología descrita por el IGAC (2006), entre ellas: textura por el método de Bouyoucos; pH por el método potenciométrico (1:1), contenido de carbono orgánico por Walckley Black con determinación colorimétrica a 585 nm en espectral Genesis 20, capacidad de intercambio catiónico (CIC) y bases intercambiables (cmol/kg) por NH₄OAc 1M pH 7 y espectrofotometría de absorción atómica en equipo Varian Spectraa-280, aluminio(Al) intercambiable en forma volumétrica, P disponible por el método de Bray II y determinación colorimétrica

Tratamientos y diseño experimental.

Para determinar la capacidad de retención de cadmio, se utilizó un diseño factorial con 18 tratamientos, generados a partir de muestras compuestas de suelo provenientes de tres sistemas de uso (bosque, pastura y cultivo), seis concentraciones de cadmio suministrado en soluciones de CdCl₂ (0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 y 3.0 mg/l), en un tiempo de incubación (12 h) a 25°C, con tres replicaciones por tratamiento. Las unidades experimentales consistieron en recipientes de Nalgene de 50 ml con 2.5 gramos de suelo y 25 ml de solución del metal en las diferentes concentraciones. Los datos fueron sometidos a análisis de varianza, pruebas de comparación de medias de Tukey utilizando como nivel de significancia P < 0.05 y correlaciones de Pearson, usando como software estadístico SPSS versión 20 (IBM SPSS, 2011)

Evaluación de la calidad de la materia orgánica del suelo.

La calidad de la materia orgánica del suelo (MOS) se evaluó a partir del grado de humificación, determinado mediante diferentes índices (Cuadro 1) de acuerdo con Mosquera *et al.* (2007) y Acosta *et al.* (2004). Para ello se realizó el fraccionamiento de la materia orgánica, cuantificando la materia orgánica humificada (MOH) y el C de cada fracción. Los datos de carbono de cada fracción se normalizaron a 100 g de suelo.

Cuadro 1. Índices de humificación en los suelos altoandinos del estudio.

Índice de humificación	Ecuación
Grado de humificación (GH)	$(CAH + CAF / CET) * 100$
Taza de humificación (TH)	$(CAH + CAF / COT) * 100$
Relación de humificación (RH)	$(CET / COT) * 100$
Índice de Sequía (IH)	$CMOF / (CAH + CAF)$

CAF: Carbono de ácidos fúlvicos, CAH: Carbono de ácidos húmicos, CMOF: Carbono de la materia orgánica libre; CMOH: Carbono de la materia orgánica humificada, COT: Carbono orgánico total y CET: Carbono extraíble total.

Las fracciones materia orgánica humificada (MOH) y materia orgánica libre (MOF) fueron separadas en forma granulométrica por el método de tamizaje en húmedo y para la extracción de las sustancias húmicas se empleó el método de extracción secuencial, con soluciones básicas, de acuerdo con Mosquera *et al.* (2007). Se analizó el contenido de CO en todas las fracciones de la MOS mediante el método de Walkley and Black colorimétrico (García y Ballesteros, 2005). Los ácidos húmicos (AH) fueron separados de la fracción fúlvica por precipitación con H₂SO₄ a pH 1 y centrifugación a 16,508 xg (gravidades) durante 20 min. y purificados mediante disolución en NaOH y precipitaciones sucesivas con HCl (pH 1), centrifugación a alta velocidad 23,771 x g durante 12 min, tratamiento con una mezcla de ácidos HCl-HF a 1% y diálisis a través de membranas de celulosa de 12,000 daltons; finalmente fueron liofilizados y se determinó el C en analizador elemental Thermo Scientific Modelo Flash 2000.

Evaluación de la adsorción de cadmio en suelos y ácidos húmicos.

Para esta evaluación se determinaron isothermas de adsorción equilibrando 2.5 g de adsorbente en 25 ml de NaCl 0.03M, que contenía 0, 0.5, 1, 1.5, 2 y 3 mg/lt de Cd (CdCl₂), se agitaron las suspensiones a 160 r.p.m. durante 6 h, posteriormente se incubaron a 25°C durante 12 h utilizando el método en paralelo (Bravo *et al.*, 2007). El rango de la dosis aplicada se seleccionó teniendo en cuenta los umbrales Andaluces para metales en suelos agrícolas, que establecen como nivel de referencia y de intervención en suelos 5 y 30 mg/kg, respectivamente (García y Dorronso-ro, 2005). La presencia de Cd se determinó

por espectrometría a 324.7 nm en un equipo de absorción atómica Varian Spectraa-280 en el Laboratorio de Edafología y Química Agrícola de la Universidad de Granada (España). La diferencia entre las concentraciones de cadmio suministrado y cadmio remanente en la solución de equilibrio, fue considerada como el cadmio adsorbido. Los datos del cadmio adsorbido se ajustaron con la ecuación de Freundlich de acuerdo con Limousin *et al.* (2007): $\log Q = \log K + n (\log C)$, donde Q es la cantidad de Cd adsorbida por el suelo en mg/kg, C es la concentración del metal en la solución de equilibrio (mg/lt), K y n son constantes que representan la máxima capacidad de adsorción y la fuerza de retención, respectivamente. Se determinó además la adsorción neta del metal en cada uso de suelo, después de haber evaluado el proceso de desorción con ácido cítrico.

Extracción secuencial de cadmio en suelos.

Con el fin de evaluar la especiación química del cadmio y determinar su factor de movilidad en el suelo, se aplicó la extracción secuencial de Tessier (Tessier *et al.*, 1980) sometiendo 10 g de suelo proveniente de los tres usos (bosque, cultivo y pastura) a cinco extracciones sucesivas (López y Mandado, 2002; Rao *et al.*, 2008) para determinar las fracciones de $F1$: cadmio intercambiable y soluble, $F2$: Cd unido a carbonatos, $F3$: Cd unido a óxidos, $F4$: Cd unido a M.O. y $F5$: Cd-residual. El factor de movilidad (FM) fue determinado a partir de las fracciones de Cd, utilizando la ecuación propuesta por Kabala y Singh (2001):

$$FM = ((F1 + F2)) / (F1 + F2 + F3 + F4 + F5) * 100$$

Además se determinó la cantidad de cadmio pseudo-total mediante ICP-MS en equipo

Nexion 300D, previa digestión con ácidos perclórico:nítrico (3:1).

Resultados y discusión

Propiedades físicas y químicas

De acuerdo con Silva (2000) los suelos en estudio presentan baja densidad (Cuadro 2) asociada con alto contenido de CO, propiedad que incide en la elevada capacidad de intercambio de cationes (C.I.C) en los tres sistemas de usos ($R^2 = 0.990^{**}$). La textura predominante es franco arenosa con bajo contenido de arcillas y alto en arena, lo que favorece la infiltración de metales pesados, como Cd. El contenido de alófanos genera fuerte acidez especialmente en el suelo con bosque, caracterizado por su alto nivel de Al intercambiable. La deficiencia de fósforo fue alta en los suelos con bosque y pasturas; por el contrario, en suelos cultivados con papa fue alto debido a la aplicación de fertilizantes fosfatados, igualmente en estos suelos fueron altos los contenidos de Ca y Mg debido a la aplicación de cal dolomítica como una práctica de manejo. La saturación de bases intercambiables es muy baja (<15%) lo que muestra una pérdida significativa de bases por lavado, igualmente, la saturación de Al es baja y revela desaturación del complejo coloidal.

El contenido de Cd pseudo-total fue superior al rango (0.02 - 0.08 mg/kg) encontrado por Sánchez *et al.* (2011) en suelos agrícolas de Venezuela con diferentes cultivos e inferior a los valores reportados por Miranda *et al.* (2008) en suelos cultivados con hortalizas (0.68 - 1.73 mg/kg).

Evaluación de la calidad de la materia orgánica del suelo

En todos los usos de suelo prevalece la MOH, una propiedad importante en la fertilidad y retención de metales en el suelo. En los suelos con cultivo de papa esta fracción fue de 79.92%; mientras que en pastura fue de 66.51%. Los resultados del fraccionamiento de la MOS (Figura 1) muestran que el carbono orgánico de las fracciones en el suelo cultivado fue superior ($P < 0.05$) excepto para la MOF, lo que puede ser debido a la aplicación de abonos orgánicos con alta carga microbiana, que favorece el proceso de humificación, así como el uso reciente de este suelo.

En los suelos con pastura el contenido de C disminuye en todas las fracciones, excepto en la MOF, lo que podría ser debido a los procesos de pérdida de MO en el horizonte A por la erosión ocasionada por la compacta-

Cuadro 2. Propiedades físicas y químicas de los suelos altoandinos en estudio, con diferentes sistemas de uso.

Característica	Sistemas de uso		
	Cultivo ^a	Bosque	Pastura ^b
Arcillas (%)	9.59 ± 0.01	6.86 ± 0.01	7.56 ± 0.01
Densidad (g/cm ³)	0.70 ± 0.01	0.53 ± 0.03	0.63 ± 0.01
pH	5.04 ± 0.01	4.33 ± 0.00	5.16 ± 0.01
CIC (cmol/kg)	47.00 ± 0.01	46.38 ± 0.01	43.38 ± 0.01
Cd pseudo total (mg/ kg)	31.69 ± 0.22	21.20 ± 0.15	23.02 ± 0.17
CO (%)	12.50 ± 0.01	11.92 ± 0.01	10.53 ± 0.02
N (%)	0.91 ± 0.01	1.10 ± 0.01	1.06 ± 0.00
P disponible(mg/kg)	68.72 ± 0.08	5.64 ± 0.08	6.71 ± 0.08
Al interc. (cmol+/kg)	0.99 ± 0.01	2.15 ± 0.01	0.63 ± 0.01
Prueba de alófanos (pH)	10.96 ± 0.03	11.44 ± 0.01	11.39 ± 0.02
Bases intercambiables (cmol+/kg)	Ca	3.08 ± 0.04	0.39 ± 0.02
	Mg	1.02 ± 0.02	0.31 ± 0.01
	Na	0.69 ± 0.01	0.33 ± 0.01
	K	0.72 ± 0.01	0.37 ± 0.01
Saturación de bases	V (%)	11.72 ± 0.07	3.02 ± 0.04
Saturación de Al	SAI (%)	2.09 ± 0.04	4.60 ± 0.03

a. Cultivo de papa. b. Pastura de kikuyo (*Pennisetum clandestinum*).

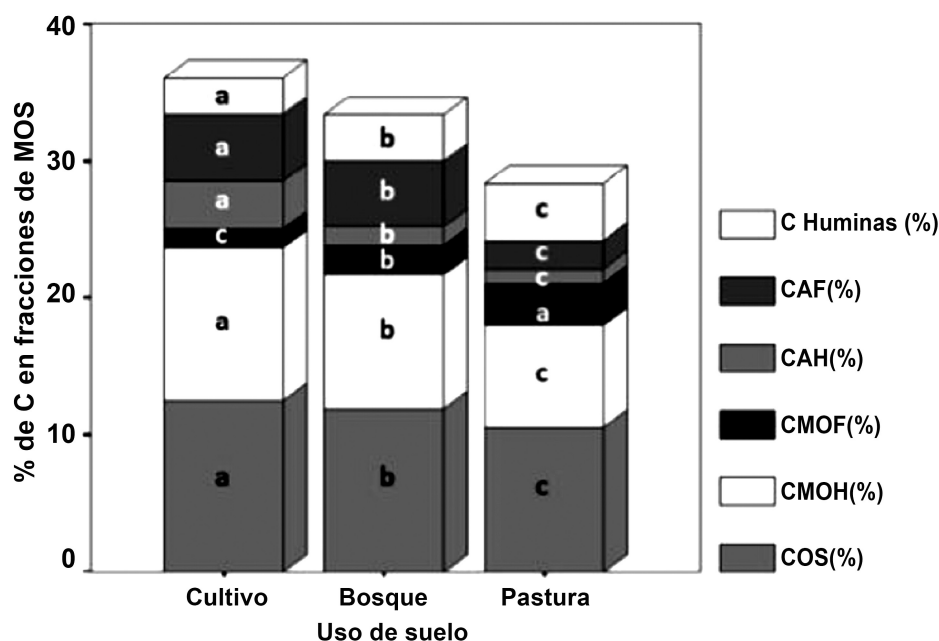


Figura 1. Contenidos de CO en las fracciones de la MOS en suelos altoandinos de Colombia con diferentes sistemas de uso.

ción y la menor densidad radicular en estos sistemas de pastura, comparada con los sistemas de bosques y cultivos. El suelo en cultivo presentó altos índices de: humificación -GH, tasa de humificación-TH, relación de humificación-RH y bajo índice de sequía -IH(Cuadro 3), lo que confirma que en este suelo el proceso de humificación es superior al de suelos de bosque. Un comportamiento similar encontraron Pulido *et al.* (2010) al comparar índices de humificación en suelos cultivados con cítricos y bosques. En el presente estudio, el uso del suelo con pasturas de kikuyo produce reducción en los índices GH, TH, RH e incremento en el IH, lo que indica un menor proceso de humificación. Estos índices de humificación están relacionados con las características físicas y químicas del suelo y

con la composición de los ácidos húmicos. El carbono orgánico en el suelo es de gran importancia en el proceso de humificación, ya que se asocia positivamente con la mayoría de los índices de humificación ($(R^2 = 0.996^{**}(\text{RH}), 0.991^{**}(\text{TH}), \text{y } 0.995^{**}(\text{GH}))$).

Proceso de adsorción de cadmio

Los suelos altoandinos con diferentes usos presentaron alta capacidad de adsorción de Cd, siendo superior ($P < 0.05$) en el cultivo de papa (98.07%), en comparación con pastura de kikuyo (97.30%) y bosque (93.66%) (Cuadro 4). Estos altos porcentajes de adsorción están asociados, posiblemente, con los altos porcentajes de MOH y la relación de humificación, ya que la mayor parte del carbono orgánico en el suelo está representado por

Cuadro 3. Índices de humificación de la M.O. en suelos altoandinos del estudio.

Índice de humificación	Cultivo ^a	Bosque	Pastura ^b
GH	85.22a*	71.91b	48.87c
TH	66.97a	51.58b	29.32c
RH	78.58a	71.73b	59.99c
IH	0.16c	0.35b	0.99 a

GH: grado de humificación, TH: tasa de humificación; HR: relación de humificación; HI: índice de sequía. a. Cultivo de papa. b = pastura de kikuyo (*Pennisetum clandestinum*). *Valores seguidos de letras diferentes en la misma hilera difieren en forma significativa ($P < 0.05$).

Cuadro 4. Porcentajes de adsorción de cadmio de los suelos en el estudio en tiempo de equilibrio.

Cadmio (mg/lit) ^a	Sistema de uso					
	Cultivo ^b		Bosque		Pastura ^c	
	Suelo	AH	Suelo	AH	Suelo	AH
	Adsorción de cadmio (%)					
5	98.46	99.44	94.49	99.52	98.17	99.28
10	97.85	99.43	93.84	99.45	97.66	99.36
15	98.14	99.24	93.86	99.32	97.25	99.24
20	97.94	99.34	93.22	99.13	96.90	99.21
30	97.98	99.16	92.90	99.07	96.55	99.00

a. cadmio aplicado. AH = ácido húmico.

b. Cultivo de papa. c = pastura de kikuyo (*Pennisetumclan destinum*).

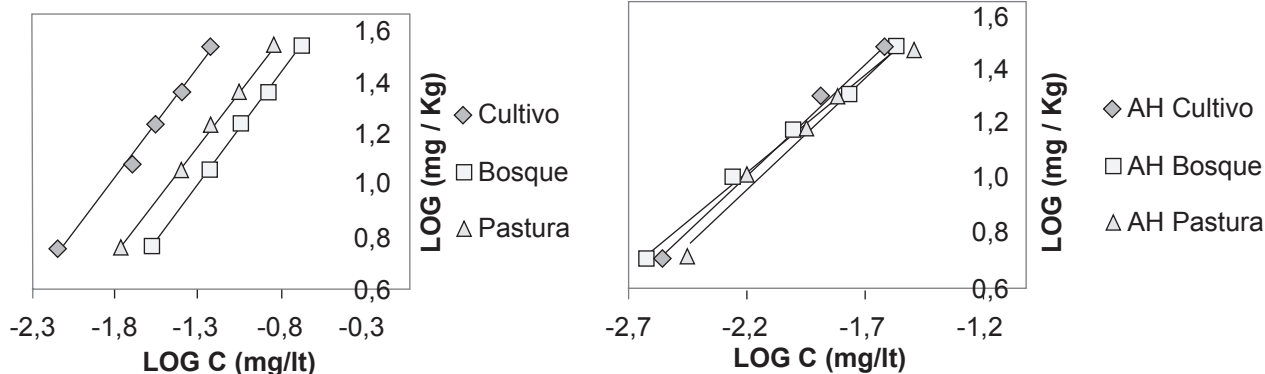
sustancias húmicas con alta capacidad para adsorber este elemento. Dentro de las sustancias en el suelo se destaca el papel importante de los ácidos húmicos, con porcentajes de adsorción de Cd superiores a 99% en los tres usos estudiados.

En los tres usos del suelo, la cantidad de Cd adsorbida fue proporcional a las dosis suministradas en el rango entre 5.74 y 36.12 mg/kg ($P < 0.05$), lo que indica que no existió saturación de este elemento en el complejo coloidal en el rango de concentración utilizado. Los porcentajes de Cd desorbido en estos suelos fueron 2.77%, 2.25% y 2.45%, respectivamente, para cultivo, pastura y bosque, valores inferiores a los encontrados por He *et al.* (2005) en suelos arcillosos. Los sistemas de usos del suelo mostraron influencia ($P < 0.05$) en los porcentajes de adsorción de cadmio en las diferentes dosis suministradas, tanto para suelos como para ácidos húmicos (Cuadro 4). La calidad de la MOS representada por índices de humificación tiene un papel muy importante en el proceso de adsorción de este metal, como se deduce de la mayor adsorción

en el suelo con cultivo de papa que presenta los mayores índices de humificación (GH, TH, RH). No obstante, este no es el único factor que interviene en este proceso, el pH igualmente tiene un efecto significativo; así, en el suelo con bosque la calidad de la MO es superior a la de pastura, no obstante presenta menor porcentaje de adsorción de cadmio, porque su bajo valor de pH, favorece la movilidad del metal hacia la solución del suelo, reduciendo la adsorción específica (Wang *et al.*, 2003). Barancikova y Makovnikova (2003) encontraron que la formación de complejos estables a partir de la MOH y ácidos húmicos depende del pH, la C.I.C. y el contenido de arcillas, entre otros factores.

Isotermas de adsorción

Los procesos de adsorción de cadmio fueron analizados a través de isotermas de adsorción, encontrando el mejor ajuste con el modelo de Freundlich (Figura 2). La máxima capacidad de adsorción (K) de cadmio, se observó en el suelo cultivado con papa (Cuadro 5) como resultado del mejoramiento en las condiciones

**Figura 2.** Isotermas de adsorción de cadmio en suelos con diferentes sistemas de uso. Izquierda: en el suelo. Derecha: en ácidos húmicos.

Cuadro 5. Isotermas de cadmio para ácidos húmicos en suelos altoandinos con diferentes sistemas de uso

Sistema de uso	Capacidad (K)		Fuerza (n)	
	Suelo	AH	Suelo	AH
Cultivo	340.93a*	607.96 a	1.19 a	1.25 b
Bosque	131.98b	372.68 c	1.18a	1.41 a
Pastura	170.36b	515.28 b	1.19a	1.24 b

*Valores en una misma columna con letras diferentes difieren en forma significativa (P < 0.05).

del suelo y en la calidad de la MOS. El mayor porcentaje de MOH y ácido húmico en este suelo estimula la formación de enlaces entre cadmio y los grupos carboxílicos y fenólicos, incrementando la retención del metal por los ácidos.

El enclavamiento del suelo incrementó los niveles de Ca y Mg, y la adición de enmiendas orgánicas y fertilizantes aumentó los contenidos de CO, fósforo y potasio, lo que influyó en la adsorción de cadmio, como lo demuestra la correlación de Pearson del factor *K* con respecto a los contenidos de Ca (0.977**), Mg (0.977**), K (0.976**), P (0.968**) y la CICE (0.968**). Estos resultados coinciden con los obtenidos por Liao y Selim (2009) quienes encontraron que el proceso de adsorción de cadmio está relacionado principalmente con el contenido de Ca y la CICE.

En los tres sistemas de uso, durante el proceso de adsorción de cadmio en ácidos húmicos ocurren aumentos tanto en fuerza (*n*) como en la capacidad de adsorción (*K*). En los sistemas cultivo de papa y pastura la capacidad de adsorción de cadmio por los ácidos es afectada de forma positiva, como lo demuestran las correlaciones de Pearson.

La asociación entre *K* y las relaciones C/H (0.785**), C/O (-0.926**), y E4/E6(-0.992**) indican que el incremento en grado de aromaticidad y contenido de grupos oxidados en las cadenas laterales en los ácidos húmicos incrementa el valor *K* de cadmio. De igual manera, la correlación de Pearson con los contenidos de Ca (0.915**) y Al (-0.801**) muestra que el primero favorece el proceso de adsorción; mientras que el Al intercambiable disminuye el valor de *K*, este elemento compite con cadmio por los sitios de adsorción desplazándolo con mayor facilidad. La asociación positiva entre la tasa de humificación (TH) y el valor *K* (0.681*) resalta el aporte tanto de los ácidos húmicos como de ácidos fúlvicos en el proceso de adsorción del metal en el suelo, sin embargo un mayor contenido de estos últimos, puede favorecer la formación de complejos solubles e incrementar la movilidad de este metal.

Extracción secuencial de cadmio

La movilidad y la biodisponibilidad de cadmio en suelos pueden ser estimadas mediante la extracción secuencial de Tessier, que permite obtener las diferentes fracciones de este metal potencialmente tóxicas (Cuadro 6). El

Cuadro 6. Extracción secuencial de cadmio (μg/kg) en suelos altoandinos con diferentes sistemas de cultivo.

Fracción	Sistema de uso		
	Cultivo ^a	Bosque	Pastura ^b
Intercambiable	29.614a*	25.711 b	23.716b
Carbonatos	12.628 a	12.870a	13.650a
Óxidos	10.692b	11.039ab	11.593a
M.O.	41.548c	73.654 a	50.225b
Residual	135.525a	62.090c	95.488b
Total	230.010 a	185.36 c	194.97 b
FM	18.40 b	20.83 a	19.25 ab

* Valores en una misma columna con letras diferentes difieren en forma significativa (P < 0.05). a. Cultivo de papa. b = pastura de kikuyo (*Pennisetum clandestinum*).

contenido de cadmio total fue superior en el suelo cultivado con papa como resultado de la aplicación de fertilizantes fosfatados, los cuales pueden contener hasta 15.3 mg/kg de este elemento (Bastidas y Muñoz, 2009); una parte del cadmio aplicado en este suelo pasa a constituir cadmio residual e incrementa el cadmio intercambiable. El mayor contenido total en suelos de pastura, en relación con suelos de bosque, está asociado posiblemente, a la menor solubilización de la M.O. en el primero.

La fracción más abundante corresponde a Cd-residual y Cd-MO, lo que demuestra el aporte significativo tanto de la MOS como de los alofanos en la retención de cadmio. El aporte de la fracción mineral es mayor en el suelo con cultivo, mientras que el aporte de la M.O. es superior en el suelo de bosque, lo que confirma que la calidad de la MOS no es el único factor que define la retención de cadmio en este suelo. Como se explicó antes, el pH tiene un rol significativo, especialmente en el suelo de bosque, donde el valor más bajo favorece la mayor movilidad de este metal. La fracción Cd-MO fue significativamente menor en el suelo cultivado, lo que demuestra que este elemento puede ser quelatado y solubilizado por los ácidos fúlvicos y perderse por lixiviación. Las fracciones menos abundantes se presentan en óxidos y carbonatos por el hecho de ser un metal muy móvil en medios fuertemente ácidos.

El uso del suelo en cultivo de papa disminuye significativamente el factor de movilidad (*FM*) del cadmio, en este suelo el aumento y el mejoramiento en la calidad de la M.O. incrementan la capacidad de retención, como lo muestra la correlación negativa y significativa entre el *FM* y el factor *K* (-0.674*). Los ácidos húmicos contribuyen en la retención del cadmio impidiendo su movilidad; la relación adecuada E4/E6 y C/O aumenta la retención, como se comprueba por las correlaciones negativas y significativas del *FM* con estas propiedades (-0.785*, -0.747*, respectivamente)

El *FM* no es alterado por cambio de uso a pastura, lo que confirma nuevamente que además de la calidad de la M.O. y su contenido, existen otros factores que modifican la movilidad del cadmio. En suelos de bosque,

por ejemplo, la calidad de la M.O. es superior al de la pastura, pero el pH del primero es inferior y el contenido Al tóxico es superior, por lo que desplaza el cadmio de los sitios de intercambio. La correlación negativa con el pH (-0.693*) y positiva con la acidez (0.680*) confirman esta teoría, lo que coincide con los hallazgos de Rieuwerts *et al.* (2006). El *FM* además se encuentra asociado con el contenido de arcillas con capacidad de retención de este metal (-0.706*). Otra característica que determina el *FM* es la presencia de las bases de cambio Ca y Mg por efecto del ion complementario (-0.711* y -0.726*, respectivamente).

Conclusiones

- El proceso de adsorción de cadmio y su movilidad en suelos altoandinos de la subcuenca del río Las Piedras (Cauca) Colombia, están fuertemente asociados con las características físicas y químicas especialmente textura, pH, CO, Al intercambiable y bases de cambio Ca y Mg.
- La calidad de la materia orgánica tiene efecto significativo en dichos procesos. Una mejor calidad redundaría en menor movilidad, previniendo la contaminación de aguas subterráneas y la toxicidad por bioacumulación.
- En la MOH los ácidos húmicos tienen un papel primordial en la retención de Cd, formando enlaces fuertes en sus grupos carboxílicos y fenólicos, con mayor capacidad y fuerza de retención que el resto de fases adsorbentes; mientras que los AF (ácidos fenólicos) movilizan el metal por fenómenos de complejación y solubilización.
- La característica fundamental de estos suelos fuertemente ácidos favorece la contaminación y la toxicidad por bioacumulación de Cd, efecto contrarrestado por el incremento en la calidad de la MOS y el pH.
- Los valores de cadmio encontrados en estos suelos son inferiores a los niveles de referencia Andaluces para suelos agrícolas.
- El uso de estos suelos con cultivos y con un manejo adecuado que incluya corrección de acidez y suministro de nutrientes disminuye el riesgo de contaminación por

Cd en un período corto, no obstante la fertilización fosfatada puede saturar la capacidad del suelo para retener este elemento. El uso con pasturas de kikuyo no favorece la retención de Cd en estos suelos.

Referencias

- Acosta, Y.; Paolini, J.; y Benítez, E. 2004. Índice de humificación y prueba de fitotoxicidad en residuos orgánicos de uso agrícola potencial. *Rev. Fac. Agr. (LUZ)* 21(4):185-194.
- Babejova, N.; Dlapa, P.; y Pis, B. 2001. The influence of soil organic matter content on soil surface charge and cadmium mobility in soil. Impact of human activity on groundwater dynamics. Proceedings of a symposium held during the Sixth IAHS Scientific Assembly at Maastricht, Holanda. July 2001. IAHS Publ. no. 269
- Bastidas, F. y Muñoz, L. 2011. Efecto de dos fertilizantes fosfatados sobre la bioacumulación de cadmio en un suelo del Cauca cultivado con lechuga (*Lactuca sativa*). Tesis de pregrado. Universidad del Cauca. Popayan, Cauca. p. 41
- Barancikova, G.; y Makovnikova, J. 2003. The influence of humic acid quality on sorption and mobility of heavy metals. *Plant Soil Environ.* 49 (12):565-571
- Bonomelli, C.; Bonilla, C.; y Valenzuela, A. 2003. Efecto de la fertilización fosforada sobre el contenido de cadmio en cuatro suelos de Chile. *Pesq. Aqrop. Bras.* 38(10):1179-1186.
- Bravo, I.; Marquinez, L.; y Potosi, S. 2007. Fraccionamiento del fósforo y correlación con la materia orgánica en dos suelos del Departamento del Cauca. *Rev. Soc. Col. Cien. Suelo. Bogotá-Colombia. Suelos Ecuatoriales* 37(2): 147-154.
- Clemente, R. y Bernal, B. 2006. Fractionation of heavy metals and distribution of organic carbon in two contaminated soils amended with humic acids. *Chemosphere* 64 (8):1264 – 1273.
- García, J. y Ballesteros, M. 2005. Quality parameters evaluation for organic carbon determining in soils. *Rev. Col. Química* 34(2):201 – 209.
- García, I. y Dorronsoro, C. 2005. Contaminación por metales pesados. En: *Tecnología de Suelos. Universidad de Granada. Departamento de Edafología y Química Agrícola*. <http://edafologia.ugr.es>
- Guzmán, M. y Barreto, L. 2011. Efecto de la materia orgánica del suelo en la retención de contaminantes. *Rev. Epsilon* 16:31-45.
- He, Z.; Xu, H.; Zhu, Y.; Yang, X.; y Chen, G. 2005. Adsorption desorption characteristics of cadmium in variable charge soils. *J. Environ. Sci. Heal.* 40:805-822.
- IGAC (Instituto Geográfico Agustín Codazzi). 2006. *Metodos analiticos de laboratorio de suelos*. Instituto Geográfico Agustín Codazzi, IGAC, Departamento Administrativo Nacional de Estadística, DANE. Bogotá.
- IBM SPSS. 2011. *SOFTWARE SPSS Statics* 20,0
- IGAC. (Instituto Geográfico Agustín Codazzi). 2009. *Estudio general de suelos y zonificación de tierras del Departamento del Cauca*. Bogotá. Imprenta Nacional de Colombia.
- Kabala, C y Singh, B. 2001. Fractionation and mobility of copper, lead and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. *J. Envir.l Quality* 30:485-492.
- Kabata, P. y Arun, B. 2007. *Trace elements from soils to humans*. Springer. University of Helsinki. Environmental Science. Department of Biological and Environmental Sciences.
- Liao, L. y Selim, H. 2009. Competitive sorption of nikel and cadmium in different soils. *Soil Sci.* 174(10):549 - 555.
- Limousin, G.; Gaudet, J.P.; Charlet, L.; Szenknect, S.; Barthès, V.; Krimissa, M. 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Appl. Geochem.* 22(2):249-275
- Lofts, S.; Spurgeon, D. y Svendsen, C. 2005. Fractions affected and probabilistic risk assessment of Cu, Zn, Cd, and Pb in soils using the free ion approach. *Environ. Sci. Technol.* 39(21):8533-8540.
- López, J. y Mandado J. 2002. Extracciones químicas secuenciales de metales pesados. *Aplicación en ciencias geológicas. Estudios Geol.* 58:133 – 144.
- Miranda, D.; Carransa, C.; Rojas, C.; Jerez, C.; Fisher, G.; y Zurita, J. 2008. Acumulación de metales pesados en suelo y plantas de cuatro cultivos hortícolas regados con agua del río Bogotá. *Rev. Col. Cien.Hort.* 2(2):180-191.
- Montenegro, R. 2002. Contaminación química de suelos y cultivos. *Estrategias para la productividad de los suelos agrícolas. Soc. Col. Cien. Suelo, Capitulo Tolima*.
- Mosquera, C.; Bravo, I.; y Hans E. 2007. Comportamiento estructural de los ácidos húmicos obtenidos de un suelo Andisol del Departamento del Cauca. *Rev. Col. Química* 36(1):31-41.
- Pulido, M.; Flores, B.; Rondón, T.; Hernández, R.; y Lozano, Z. 2010. Cambio en las fracciones dinámicas de la materia organica de dos suelos, Inceptisol y Ultisol, por el uso de cultivo de cítricos. *Bioagro* 22(3):201-210.
- Rao, C.; Sahuquillo, A.; y López-Sánchez, J. 2008. A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. *Water Air Soil Pollut.* 189:291-333.

- Rieuwerts, J.; Ashnore, M.; Farago, M.; y Thornton, I. 2006. The influence of soil characteristics on the extractability of Cd, Pb and Zn in upland and moorland soils. *Sci Total Environ.* 366:864-875.
- Sanchez, N., Subero, N., y Rivero C. 2011. Determinación de la adsorción de cadmio mediante isothermas de adsorción en suelos agrícolas Venezolanos. *Acta Agronómica.* 60 (2): p. 190-197
- Silva, F. 2000. Fundamentos para la interpretación de análisis de los suelos, plantas y aguas de riego. Sociedad Colombiana de la Ciencia del Suelo. tercera edición. ISBN 958-95299-1-7.
- Tadeo, F. y Gómez-Cadenas, A. 2008. Fisiología de las plantas y el estrés.. En: Azcón-Bieto, J. y M. Talón (eds.). *Fundamentos de fisiología vegetal.* Madrid: McGraw-Hill Interamericana. p. 577 – 597.
- Tessier, A., Campbel, P., y Bisson, M. 1980. Sequential Extraction Procedure for especiation of particulate trace metals. En: *Analitycal Chemistry.* p. 450-844.
- Wang, W.; Brusseau M.; yArtiola, F. 1997.The use of calcium to facilitate desorption and removal of cadmium and nickel in subsurface soils. *J. Contam. Hydrol.* 25(3-4):325 – 336.