

NIVELES DE ARSENICO EN SUELOS DE TRES VALLES DE ARICA Y
SU RELACION CON EL NIVEL Y MAGNIFICACION EN ALFALFA
(*Medicago sativa* L.)¹

Arsenic levels in three valleys of the Arica Province, in relation to the level
and magnification in alfalfa

Leonardo Figueroa T.², Jacqueline Zepeda V.³ y Roxana Sciaraffia A.³

SUMMARY

Soil and alfalfa samples (*Medicago sativa* L.) were collected in five locations of three valleys of the Arica Province, which are irrigated by their respective rivers, with different arsenical concentrations.

The objective was to describe the levels and availability of arsenic (As) in the soil samples, as well as the soil-plant relation, in terms of the absorption and magnification of As by alfalfa.

Results indicated a different level of soluble As in the soil samples and total As in the alfalfa samples. Both variables showed the same gradient, with a significant regression ($R^2 = 0.856$) between them, indicating that the As absorption by the alfalfa plants is mainly dependent on the arsenical Intensity of the soil solution.

The grade of arsenical magnification shows a negative regression ($R^2 = 0.781$) on the arsenical Intensity of the soil solution.

Alfalfa crops from the Camarones valley, with the highest arsenic level, should not be toxic when used as green forage, but when dried to 40% humidity or less, As content gets above the safety toxic level.

INTRODUCCION

Los valles de Lluta, Azapa y Camarones, ubicados en la provincia de Arica, I Región de Chile, presentan un importante potencial de producción agrícola al nivel regional, siendo todos ellos regados con aguas de sus respectivos ríos.

Zumaeta (1981) y Figueroa (1981) describen a los ríos Lluta y Camarones con un carácter salino significativo, con 2,8 y 2,9 mmhos/cm de conductividad

eléctrica, como valores medios, y al río Lauca, que riega el valle de Azapa, de un carácter no salino, con 0,82 mmhos/cm.

Asociado al carácter de salinidad, existe en los ríos Lluta y Camarones una concentración significativa del tóxico arsénico, con 0,2 y 0,92 $\mu\text{g/ml}$ como valores medios, respectivamente. Distinta es la situación en el río Lauca, que tan sólo alcanza niveles medios de 0,009 $\mu\text{g/ml}$.

Pastenes (1983) compara el aporte arsenical del agua con su contenido en el suelo y el cultivo de zanahoria, destacando las relaciones directamente proporcionales entre los niveles de As, para el sistema agua-suelo-planta. Figueroa (1987) describe la presencia arsenical en diversos sustratos, tales como agua, suelo, vegetal, animal y hombre, destacando la amplitud que alcanza el As en la provincia de Arica.

¹ Recepción de originales: 19 de marzo de 1987.

El presente trabajo fue desarrollado en la asignatura de Unidades de Investigación de la Carrera Químico Laboratorista de la Universidad de Tarapacá.

² Departamento de Química, UTA., Campus Velásquez, Casilla 747, Arica, Chile.

³ Alumnas egresadas de la Carrera Químico Laboratorista.

Siendo éste un problema que involucra a regiones muy extensas en nuestro país y, también, en Argentina, Bolivia y Perú, es objetivo del presente trabajo establecer los niveles de As en suelos cultivados con alfalfa en los tres valles, determinando el total del elemento así como dos de sus fracciones. También, establecer el nivel de As total en muestras de alfalfa cultivada en los respectivos suelos, y la relación suelo-planta en términos de la absorción y magnificación del elemento.

MATERIALES Y METODOS

a. Muestreo de suelos y alfalfa: dentro de cada valle, en cinco sectores cultivados con alfalfa, se toma a 0—30 cm de profundidad, un total de cinco muestras de suelo, cada una de aproximadamente 2 kg, obtenidos por barrenados al azar dentro de cada sector. En cada punto barrenado, se procede a la toma de muestras de alfalfa, en su parte aérea, a partir de su tercio superior, en varias plantas.

b. Tratamiento de las muestras: los suelos son secados al aire, homogenizados y tamizados a 2 y 0,25 mm. Las plantas son lavadas en solución de HCl 0,05 M y varias veces con agua destilada, en un tiempo no superior a 60 seg; luego, son estabilizadas a 60° C por 48 hr. Posteriormente, son sometidas a molienda en mortero de porcelana y tamizadas a 0,35 mm.

c. Análisis de las muestras: en los suelos, la fracción soluble se realiza a través del extracto saturado con agua destilada y reposado por no menos de 2 hr. La fracción disponible se separa a través del extracto obtenido por agitación del suelo con NaHCO₃ 0,5M pH 8,5, en relación 1:2 por 2 hr. El total se obtiene a través de la digestión en un sistema HNO₃ y HClO₄. También, se determina el pH de la solución del suelo saturado y la humedad del suelo seco al aire.

Las muestras de alfalfa son analizadas luego de una digestión total en un sistema NHO₃ y HClO₄. Además, se les determina la humedad remanente, luego de la estabilización.

d. Cuantificación de arsénico: se determina por espectrofotometría de absorción atómica, a partir de las soluciones respectivas, luego de la generación del hidruro de arsenamina, bajo las siguientes condiciones analíticas:

— Características de la matriz: acidez del medio equivalente a HCl 1M; reducción con KI al 20%/o; cantidad máxima de As(III) igual a 1µg; volumen total de solución 50 ml.

— Generación de arsenamina: por adición de solución alcalina de NaBH₄ al 20%/o y transporte del gas a través de corriente de argón.

— Medición del analito:

1. Espectrofotómetro de absorción atómica
2. Lámpara de descarga: As
3. Fuente de poder: 8 W
4. Arco de deuterio
5. Línea de resonancia: 193,7 nm UV
6. Abertura: 0,7 mm
7. Mechero ranura simple: 4"
8. Llama argón—hidrógeno
9. Registrador escala completa: 1 mV
10. Velocidad de carta: 1 cm/min
11. Unidad de medida de pico: cm
12. Cada medición del analito en triplicado

RESULTADOS Y DISCUSION

El As total de los suelos (Cuadro 1) muestra una diferencia estadística entre los tres valles, siendo más arsenicales los de Lluta, en razón de 2,2:1, respecto a los de Camarones, que ocupan la segunda posición en la gradiente; estos últimos están en razón de 4,7:1 sobre los de Azapa, con menor grado arsenical.

Los datos de As disponible (Cuadro 1) revelan una diferencia estadística de los suelos de Azapa, de menor concentración, comparados con los de Camarones y Lluta, en razón de 10:1, no existiendo diferencia estadística entre los dos últimos.

El As soluble (Cuadro 1) señala una diferencia estadística para los suelos de los tres valles, entre los cuales los más elevados son los de Camarones, en razón de 4,7:1 respecto a los de Lluta, que ocupan el valor intermedio; estos últimos están en razón de 1,75:1 sobre los de Azapa, que poseen el menor grado arsenical.

Los valores de saturación por agua (Cuadro 1) muestran igualdad estadística para los suelos de Camarones y Lluta, siendo ambos de mayor magnitud que los de Azapa.

Los valores de pH (Cuadro 1) muestran igualdad estadística para los suelos de Camarones y Azapa, ambos mayores que los de Lluta.

El As soluble (Cuadro 2) alcanza cifras mayores que 0,1 µg/g en los suelos de Camarones, lo que es muy importante. Johnston y Bernard (1979) indican que la generalidad de los suelos liberan, bajo condiciones

CUADRO 1. Análisis de las muestras de suelo (0–30 cm) tomadas en tres valles de la provincia de Arica

TABLE 1. Analysis of the soil samples (0–30 cm) collected in three valleys of the Arica Province, Chile

Muestra	As sol µg/ml	- As disp. µg/g	As tot. µg/g	°/o sat.	pH
VALLE DE CAMARONES					
1	1,11	15,88	108,4	35,4	7,2
2	1,15	13,88	118,3	22,2	7,4
3	1,64	10,90	107,3	30,0	7,2
4	1,64	10,26	101,2	20,6	7,6
5	0,93	9,94	79,0	26,2	7,4
X	1,29 a	12,17 a	102,8 b	26,9 a	7,4 a
VALLE DE AZAPA					
1	0,14	1,52	19,4	16,4	7,5
2	0,17	1,01	21,6	16,2	7,4
3	0,18	1,39	23,0	17,7	7,4
4	0,13	1,15	20,3	19,0	7,4
5	0,17	0,97	23,2	18,0	7,4
X	0,16 c	1,21 b	21,2 c	17,5 b	7,4 a
VALLE DE LLUTA					
1	0,36	12,87	214,8	26,2	6,6
2	0,25	14,31	254,7	26,1	6,6
3	0,24	10,61	197,5	25,5	6,8
4	0,28	12,05	242,0	27,0	6,9
5	0,29	12,18	242,9	27,2	6,8
X	0,28 b	12,40 a	231,2 a	26,4 a	6,7 b

En cada columna, medias con distinta letra difieren estadísticamente, según prueba de t ($P \leq 0,005$).

CUADRO 2. Arsénico soluble (µg/g) en las muestras de suelo (0–30 cm) tomadas en tres valles de la provincia de Arica

TABLE 2. Soluble arsenic (µg/g) in the soil samples (0–30 cm) collected in three valleys of the Arica Province, Chile

Muestra	Camarones	Lluta	Azapa
1	0,39	0,090	0,023
2	0,25	0,065	0,028
3	0,49	0,061	0,032
4	0,34	0,076	0,025
5	0,24	0,079	0,031
X	0,34 a	0,074 b	0,028 c

Medias con distinta letra difieren estadísticamente, según prueba de t ($P \leq 0,005$).

de un extractante neutro, cifras de As inferiores a 0,1 µg/g. De acuerdo a este criterio, estos suelos son significativamente arsenicales, en razón de 4,6:1 y 8,1:1 respecto de los de Lluta y Azapa, ambos con valores inferiores a 0,1 µg/g.

En función del paso continuo de un elemento entre las fases del suelo (Fassbender, 1975) y según los métodos de medición para el arsénico utilizados en este estudio, soluble y disponible, representarían éstos, respectivamente y en alguna medida, a la actividad iónica en la fase líquida (parámetro de Intensidad, I) y, en segundo término, a la reserva del elemento y capacidad de reposición iónica en la solución del suelo (parámetro de Capacidad, C).

Dentro de este esquema y para el equilibrio natural del sistema suelo-planta, representado como:

fase sólida coloidal \rightleftharpoons fase líquida \rightleftharpoons planta
(suelo) (suelo)

se estima una descripción de la disponibilidad arsenical en los suelos por medio de la relación I/C, cuyos valores se obtienen de la razón As soluble (µg/g)/As disponible (µg/g) (Cuadro 3). Aquí se observa una diferencia estadística entre los suelos de Camarones y Lluta, hecho muy significativo, ya que en estos grupos hay igualdad en C, siendo la diferencia aportada por I, de menor valor en Lluta.

CUADRO 3. Valores de la relación Intensidad As / Capacidad As de las muestras de suelo tomadas en tres valles de la provincia de Arica

TABLE 3. Values of the As Intensity / As Capacity ratio in the soil samples collected in three valleys of the Arica Province, Chile.

Muestra	Camarones	Lluta	Azapa
1	0,025	0,007	0,015
2	0,018	0,0045	0,028
3	0,045	0,0058	0,023
4	0,033	0,0063	0,022
5	0,024	0,0065	0,032
\bar{X}	0,029 a	0,006 b	0,024 a

Medias con distinta letra difieren estadísticamente, según prueba de t ($P \leq 0,005$).

El aumento del grado de disponibilidad arsenical (Cuadro 3), para el conjunto de suelos en los tres valles, se relaciona positivamente con el aumento del pH de los respectivos suelos (Figura 1); es así como los valores de la relación I/C en los suelos de Lluta, indican una mayor tendencia hacia la absorción del arsénico en la fase sólida coloidal. Esto se explica en parte, por el menor valor del pH que, de acuerdo a Fassbender (1975), tiende a aumentar la magnitud de la carga electrostática positiva en el complejo coloidal, con un mayor intercambio aniónico. Esta situación indica que, en estas muestras de suelo, el proceso de adsorción y/o fijación de los posibles aniones arsenicales, sería de mayor magnitud que en Azapa y Camarones, ambos con mayores valores para la relación I/C.

Los niveles de As total en plantas de alfalfa, muestran diferencia estadística entre los tres valles (Cuadro 4), siendo la concentración arsenical mayor en el valle de Camarones, en razón de 2:1 respecto de la de Lluta, y esta última mayor que la de Azapa, en razón de 1,6:1.

Desde el punto de vista de la relación suelo-planta, se observa que existe una gradiente de concentración arsenical semejante entre el As soluble del suelo y el de la alfalfa, para el conjunto de muestras en los tres valles. Como se ve en la Figura 2, hay un significativo grado de dependencia del As en alfalfa ($\mu\text{g/g}$) respecto al soluble del suelo ($\mu\text{g/g}$), lo que pone en evidencia, en gran medida, que la absorción de los compuestos arsenicales se produce principalmente en la fase líquida del suelo. Esta evidencia es reforzada por el hecho de existir un menor grado de dependencia entre el As en alfalfa con el As asociado a la fase sólida coloidal del suelo (Figura 3).

Desde este punto de vista, la medición del As soluble en el suelo sería la forma más representativa de conocer la concentración arsenical inmediatamente disponible para la alfalfa y, probablemente, otras plantas.

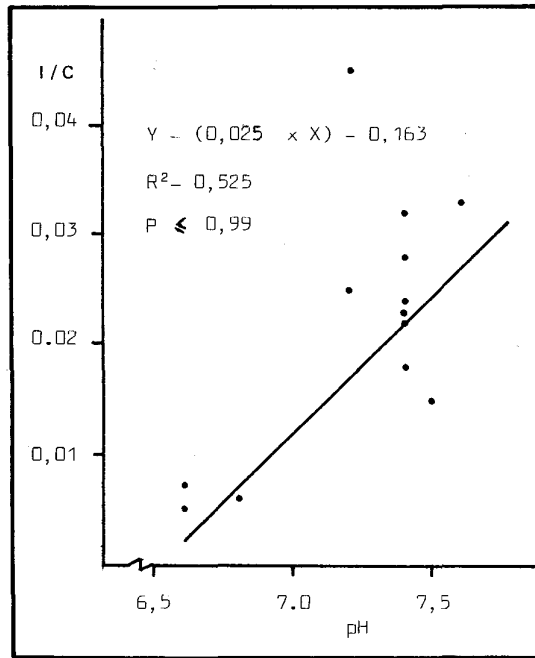


FIGURA 1. Variación de la disponibilidad arsenical en función del pH, en muestras de suelo tomadas en tres valles de la Provincia de Arica.

FIGURE 1. Variation of arsenical availability in function of pH, in the soil samples collected in three valleys of the Arica Province, Chile.

CUADRO 4. Concentración de As total en muestras de alfalfa ($\mu\text{g/g}$, b.m.s.) tomadas en tres valles de la Provincia de Arica

TABLE 4. Concentration of total As ($\mu\text{g/g}$ D.M.B.) in the alfalfa samples collected in three valleys of the Arica Province, Chile

Muestra	Camarones	Azapa	Lluta
1	1,76	0,62	1,43
2	1,86	0,59	0,83
3	2,21	0,47	1,11
4	1,92	0,62	0,60
5	1,35	0,62	0,54
\bar{X}	1,82 a	0,58 b	0,90 b

Medias con distinta letra difieren estadísticamente, según prueba de t ($P \leq 0,01$).

Considerando las variables As soluble ($\mu\text{g/g}$) y As en alfalfa ($\mu\text{g/g}$), para estimar el grado de biomagnificación a través de la relación As planta/As suelo, se observa diferencia estadística para los valores respectivos (Cuadro 5), entre los tres valles. Azapa, con el mayor valor, está en razón de 1,74:1 respecto de Lluta

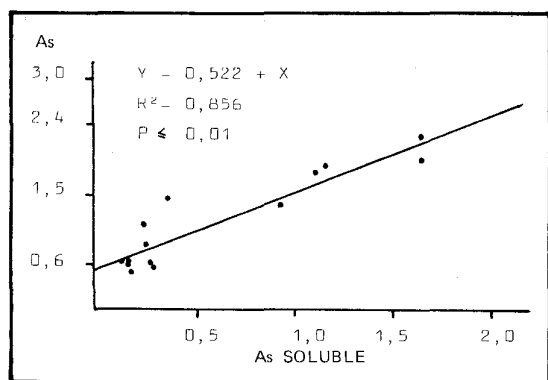


FIGURA 2. Regresión del As en alfalfa ($\mu\text{g/g}$) sobre el As en la solución del suelo ($\mu\text{g/ml}$).

FIGURE 2. Regression of As in alfalfa ($\mu\text{g/g}$) on As in the soil solution ($\mu\text{g/ml}$).

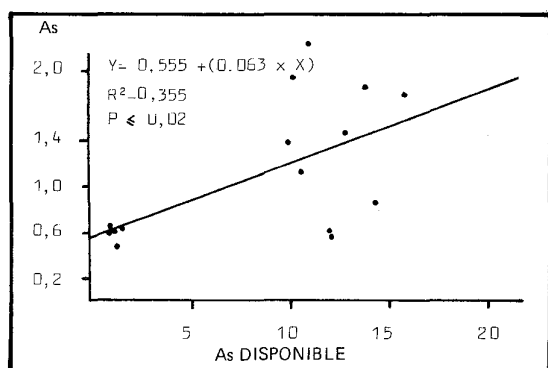


FIGURA 3. Regresión del As en alfalfa ($\mu\text{g/g}$) sobre el As de la fase sólida del suelo ($\mu\text{g/g}$).

FIGURE 3. Regression of As in alfalfa ($\mu\text{g/g}$) on As in the solid phase of the soil ($\mu\text{g/g}$).

y este último en razón de 2,2:1 respecto de Camarones, que tiene el menor grado. Este comportamiento resulta interesante por el carácter de proporcionalidad inversa que se da entre la variable biomagnificación e Intensidad (Figura 4), la que sugiere una tendencia hacia un límite inferior en la magnitud de magnificación para cultivos de alfalfa desarrollados en suelos de mayor intensidad arsenical.

Desde el punto de vista del nivel de As en alfalfa, se observa que los valores expresados en materia fresca, hasta 79% de humedad, no alcanzan el límite máximo para productos sólidos (1 ppm), establecido por el reglamento sanitario de los alimentos (M. de Salud, 1975). Este es un hecho muy importante, ya que aun cuando en el valle de Camarones los sustratos suelo y agua, que soportan y nutren al cultivo, presentan un significativo carácter arsenical, no habría un efecto negativo en términos de toxicidad, cuando el cultivo es consumido como forraje verde. Sin embargo, si se transforma en forraje seco, al disminuir la humedad hasta un 40%, la concentración de As superaría el límite máximo con riesgo de toxicidad.

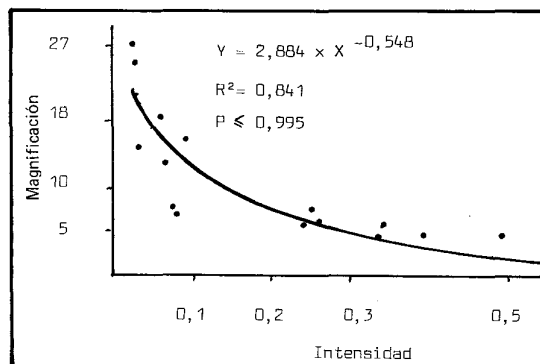


FIGURA 4. Regresión de la magnificación de As en muestras de alfalfa sobre la Intensidad arsenical en muestras de suelo.

FIGURE 4. Regression of As magnification in alfalfa samples on arsenical Intensity of the soil samples.

CUADRO 5. Biomagnificación de As en muestras de alfalfa tomadas en tres valles de la Provincia de Arica

TABLE 5. Arsenic biomagnification in the alfalfa samples collected in three valleys of the Arica Province, Chile

Muestra	Azapa	Lluta	Camarones
1	26,96	15,89	4,51
2	21,07	12,77	7,44
3	14,69	18,20	4,51
4	24,80	7,90	5,65
5	20,00	6,84	5,62
\bar{X}	21,5 a	12,32 b	5,55 c

Medias con distinta letra difieren estadísticamente según prueba de t ($P \leq 0,01$).

CONCLUSIONES

El As total y el asociado a la fase coloidal de los suelos en los respectivos valles, permite clasificar a los de Lluta y Camarones como francamente arsenicales y a los de Azapa, como normales.

De acuerdo al criterio de Johnston y Bernard (1979), los suelos observados en el valle de Camarones son clasificados como francamente arsenicales y los de Lluta y Azapa estarían dentro de los niveles normales para la generalidad de los suelos, en relación a As soluble.

El grado de disponibilidad arsenical, medido por la razón I/C, es proporcional al pH del suelo.

Dentro de suelos de igual Capacidad arsenical, como los de Lluta y Camarones, el menor valor del pH es un factor que permite una inferior concentración arsenical en la fase líquida, a través de un mecanismo de adsorción o fijación de As, debido a un aumento de la carga electropositiva en el complejo coloidal.

La concentración arsenical en las plantas de alfalfa es dependiente en grado significativo de la Intensidad arsenical de los suelos ($R^2 = 0,856$).

La magnitud de arsénico soluble del suelo, medida en el extracto de saturación, es la forma más adecuada para evaluar el arsénico inmediatamente disponible en el cultivo de alfalfa.

La magnificación de arsénico por las plantas de alfalfa tiende hacia un límite inferior, cuando la intensidad arsenical del suelo tiende a ser mayor.

Los niveles de concentración de arsénico total en alfalfa de los tres valles, no representan un riesgo de toxicidad cuando ésta es consumida como forraje verde.

La alfalfa cultivada en el valle de Camarones, no debería ser utilizada como forraje seco, puesto que involucra un riesgo de toxicidad para los animales.

RESUMEN

Para tres valles de la Provincia de Arica, en sectores cultivados con alfalfa (*Medicago sativa* L.) y regados por ríos cuyas aguas tienen diferente concentración de As, se realiza la medición en muestras de suelo (0–30 cm) del contenido de As total, soluble y disponible, más el contenido total de As en muestras de alfalfa, correspondientes a las de suelo.

Es objetivo de estas observaciones describir los niveles y disponibilidades de As en las respectivas muestras de suelo así como establecer la relación suelo—planta en términos de la absorción y magnificación de As por el cultivo de alfalfa.

Los datos obtenidos muestran diferencia entre los tres valles para las variables As soluble del suelo y As

en alfalfa, con una gradiente análoga que establece una significativa regresión ($R^2 = 0,856$) entre ambas variables, determinando que la absorción por el cultivo sería, en su mayor parte, dependiente de la Intensidad arsenical del suelo.

El grado de magnificación del As en la planta muestra una regresión negativa respecto de la Intensidad arsenical del suelo ($R^2 = 0,781$).

El uso como forraje verde de alfalfa del valle de Camarones, que presenta el mayor nivel de As, no ofrecería riesgo de toxicidad. Sin embargo, en el forraje seco hasta 40%/o, la concentración de As supera el límite máximo con riesgo de toxicidad.

LITERATURA CITADA

- FASSBENDER, H. 1975. Química de suelos con énfasis en suelos de América Latina. IICA. 398 p.
- FIGUEROA, T.L. 1981. Hidroarsenicismo en los habitantes de la quebrada de Camarones. U. del Norte, Rev. Arica 8: 185–204.
- FIGUEROA, T.L. 1987. Quebrada de Camarones, Hábitat arsenical. Creces 4 (8): 5–8.
- JOHNSTON, S.E. and BERNARD, W.M. 1979. Comparative effectiveness of fourteen solutions for extracting arsenic from four western New York soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 43: 304–308.
- MINISTERIO DE SALUD PUBLICA. 1975. Reglamento Sanitario de los Alimentos. Chile.
- PASTENES, J. 1983. Relaciones de contenido de arsénico en el sistema agua—suelo—planta en el valle de Chiu Chiu. Soc. Chil. Quím., XIV Jornadas Chilenas de Química 28 (2): 480–482.
- ZUMAETA, D.O. 1981. Constituyentes químicos de varias aguas de riego de las provincias de Arica y Parinacota, I Región—Chile. U. del Norte, Rev. Arica 8: 137–169.