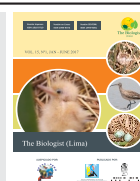


The Biologist (Lima), 2017, 15(1), jan-jun: 37-48.



The Biologist (Lima)



ORIGINAL ARTICLE / ARTÍCULO ORIGINAL

DETERMINATION OF THE EFFECT OF BIOCHAR ON MOBILITY OF MERCURY IN SOIL-PLANT SYSTEM

DETERMINACIÓN DEL EFECTO DEL BIOCARBÓN EN MOVILIDAD DEL MERCURIO EN SISTEMA SUELO-PLANTA

Ximena Gómez^{1*}; Brenton Ladd^{2,3}; Alexandra Muñoz¹ & Ruy Anaya de la Rosa⁴

¹Facultad de Ciencias Ambientales, Universidad Científica del Sur. Lima 33, Perú.

²Facultad de Agroforestería, Universidad Científica del Sur. Lima 33, Perú.

³School of Biological, Earth and Environmental Sciences, University of New South Wales, Sydney, NSW 2052, Australia. ⁴Starfish Initiatives, Armidale, NSW 2350, Australia

*author for correspondence: xgomezlavi@gmail.com

ABSTRACT

Peruvian soil pollution by indiscriminate use of mercury leads to the risk of absorption of the metal by plants close to these soils and, consequently, possibly to the whole food chain of the location. In this context, the present research makes an effort to find cost-effective and environmentally friendly solutions, such as the use of biochar (BC), which favor the retention and immobilization of mercury in the soil. The aim of this study was to evaluate the BC capacity for Hg retention in four types of soil of composted BC generated at two temperatures (300 and 680°C) and activated with phosphoric acid (0.1 L / kg). The Biological Absorption Coefficient (BAC) was calculated, which measures the distribution of the metal in the soil-plant system. The BAC corresponding to the BC produced at high temperature (680° C) was significantly lower than that produced at low temperature (300° C), promoting the retention of the metal in the soil. The effect of phosphoric acid on BC activation did not significantly affect mercury retention. It was observed that the BC produced at low temperature promoted greater phytoextraction of the mercury by the plant. Further research is needed to evaluate different raw materials for the manufacture of various types of biochar with different properties, and to experiment with different mercury compounds.

Keywords: activation – biochar – mercury – plant – soil

RESUMEN

La contaminación de suelos peruanos por uso indiscriminado de mercurio conlleva al riesgo de absorción del metal por las plantas cercanas a estos suelos y en consecuencia posiblemente a toda la cadena trófica del lugar. Es por eso que con esta investigación se hace un esfuerzo por encontrar soluciones costo-efectivas y amigables con el medio ambiente, como el uso de biocarbón (BC), que favorezcan la retención e inmovilización del mercurio en el suelo. El objetivo de este estudio fue determinar la eficiencia en la retención de Hg en el suelo de cuatro tipos de biocarbón compostado, evaluando las diferencias entre los diferentes tipos de biocarbón generados a dos temperaturas (300 y 680°C) y activados con adición de ácido fosfórico (0,1 L·kg⁻¹) o no activado. Se calculó el Coeficiente de Absorción Biológica (BAC), el cual mide la distribución del metal en el sistema suelo-planta. El BAC correspondiente al biocarbón producido a alta temperatura (680°C) resultó significativamente menor con respecto al producido a baja temperatura (300°C), promoviendo la retención del metal en el suelo. El efecto del ácido fosfórico en la activación del BC no obtuvo resultados significativos en la retención del mercurio. Se observó que el BC producido a baja temperatura promovió mayor fitoextracción del mercurio por la planta. Mayor investigación es necesaria para evaluar diferentes materias primas para la fabricación de varios tipos de biocarbón con distintas propiedades y experimentar con diferentes compuestos de mercurio.

Palabras clave: activación – biocarbón – mercurio – planta – suelo

INTRODUCCIÓN

El Perú afronta una grave problemática de contaminación de suelos agrícolas por mercurio introducido a causa de la minería aurífera informal (figura 1). Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), el contenido máximo admisible de mercurio para sedimentos agrícolas es de 0,1ppm, mientras que en Madre de Dios, la región más contaminada del país, se han encontrado concentraciones de hasta el triple de este contenido (Barbieri, 2010). Esta alta concentración de mercurio también podría estar por encima del límite indicado en los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) de suelos (6,6ppm MS). En lo que va del año 2016, once distritos de la región han sido declarados en emergencia debido a la contaminación por mercurio (Defensoría del Pueblo, 2016). A pesar de que las tierras agrícolas en esta región son fuente de alimentos para las comunidades locales, estas compiten fuertemente con la actividad minera ocasionando conflictos sociales y perjudicando principalmente a la población local que vive en condiciones de pobreza y pobreza extrema.

El mercurio es un metal de transición cuya forma biodisponible es el metil-mercurio (HC₃Hg⁺), compuesto organometálico altamente tóxico

producido a partir de la transformación del mercurio metálico por acción de los microorganismos del suelo. El metil-mercurio puede ingresar con facilidad a los seres vivos y bioacumularse en el ecosistema a través de la cadena trófica (Red Internacional para la Eliminación de Contaminantes Orgánicos Persistentes - IPEN, por sus siglas en inglés, 2007). Se ha calculado que aproximadamente dos tercios del mercurio en el ambiente han sido liberados como resultado de la actividad industrial y otras actividades humanas (USEPA, 2015), siendo el principal contribuyente la minería artesanal y de pequeña escala (MAPE) de oro (Weinberg, 2007).

Entre las consecuencias más graves del mercurio al ingresar al ser humano se encuentran afectaciones al sistema nervioso y a las funciones del cerebro, causando descoordinación de músculos, pérdida de la memoria y otras patologías. El ADN y los cromosomas también pueden verse afectados, causando efectos negativos en la reproducción, defectos de nacimientos e incluso abortos (Wright, 2003). El Hg²⁺ es considerado como uno de los iones metálicos más tóxicos para la biota del suelo (Steinnes, 2013). Según el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente – PNUMA, un alto contenido de mercurio ocasiona en el ecosistema una significativa reducción de la actividad microbiológica que es vital para la

cadena alimentaria terrestre, ocasionando reducciones de productividad y calidad del suelo (UNEP, 2013). Experimentos realizados en los suelos forestales de Suecia, mostraron que agregar $5\mu\text{g}$ de Hg^{2+} por g de suelo, reducía la respiración microbiana en 30-40% luego de un periodo de 60 días (Bringmark *et al.*, 1998).

Dada la necesidad de desarrollo de técnicas innovadoras que contribuyan a recuperar el ecosistema impactado, así como a prevenir el avance del mercurio en la cadena trófica, se explora una técnica relativamente nueva: la aplicación del biocarbón como enmienda de suelos contaminados. El biocarbón es un producto de la pirólisis de la biomasa, característico por su capacidad de retención de carbono y contaminantes orgánicos e inorgánicos (Biederman & Harpole, 2013). Se puede esperar que el biocarbón mejore la capacidad del suelo para adsorber diferentes compuestos, tanto metálicos como orgánicos, reduciendo la toxicidad de los mismos al controlar su movilidad (Beesley *et al.*, 2011). Estudios sugieren que el mecanismo de

remediación de metales del biocarbón involucra el remplazo de iones preexistentes en su estructura por los iones metálicos del suelo (Bhatnagar *et al.*, 2013).

Todo esto nos exhorta a investigar los factores que influyen en la eficiencia del biocarbón como enmienda de suelos contaminados con mercurio. Para esto, se evaluaron dos variables: la influencia de la temperatura máxima de producción del biocarbón y su activación con ácido fosfórico. Se sabe que, a mayor temperatura de producción, mayor porosidad adquiere el biocarbón, aumentando así el área superficial, lo cual permite incrementar la adsorción e interacción del biocarbón con los iones presentes en su entorno. El ácido fosfórico, H_3PO_4 , también aporta a una mayor porosidad del biocarbón (Liou, 2010; Windeatt *et al.*, 2014) y además activa el carbono con grupos carboxilos ácidos haciendo que los iones del suelo sean más fuertemente adsorbidos en la superficie del biocarbón en los sitios activados (Paz-Ferreiro *et al.*, 2011).



Figura 1. Avance de la minería informal en la Amazonía peruana. Fuente: Janine Costa | Reuters.

El objetivo de este estudio fue determinar la eficiencia en la retención de Hg en el suelo de cuatro tipos de biocarbón compostado, evaluando las diferencias entre los diferentes tipos de biocarbón generados a dos temperaturas (300 y 680°C) y activados con adición de ácido fosfórico (0,1 L·kg⁻¹) o no activado.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se obtuvieron cuatro calidades de biocarbón para determinar el efecto de las dos variables mencionadas en su eficiencia para inmovilizar el mercurio en el suelo. Para determinar la capacidad que tiene el biocarbón para reducir la movilidad del mercurio en un sistema suelo-planta, se utilizó un diseño de bloques completamente al azar (DBCA), teniendo como variable dependiente a analizar el Coeficiente de Absorción Biológica (BAC, por sus siglas en inglés), y la especie vegetal *Lactuca sativa* Linneo, 1954 (lechuga), como planta de la fase experimental. *L. sativa* crece en todas las regiones del mundo y es de alto interés agrícola ya que es de consumo masivo. Puede ser sembrada y cosechada durante todo el año y tiene un ciclo vegetativo de 3 a 4 meses (Guamán, 2010).

Producción de biocarbón y compost

Se produjeron 4 kg de biocarbón a 680°C y 4 kg a 300°C a partir de muestras de poda de Tara (*Caesalpinia spinosa* Kuntze, 1898) usando un gasificador de corriente ascendente, TLUD (Top-Lit Updraft Gasifier: <http://www.biochar-international.org/technology/stoves>). A 2 kg de cada tipo de biocarbón se adicionó H₃PO₄ a una proporción de 10 mL por cada 100 mg de biocarbón, produciéndose así 4 tipos de biocarbón, dos con relación a la temperatura y dos con relación a la activación con ácido fosfórico (Tabla 1).

Cada tipo de biocarbón fue compostado con 200 kg de estiércol de vaca y 200 kg de poda de diferentes lugares durante 7 semanas a temperatura ambiente. Para el tratamiento blanco (control) se utilizó el compost elaborado, sin introducir biocarbón.

Lactuca sativa

Para evaluar la capacidad de retención o movilidad del mercurio se germinaron semillas de lechuga (*L.*

sativa) de manera convencional hasta obtener plántulas después de dos semanas de crecimiento las cuales fueron trasplantadas en el sistema de experimentación. Estas fueron crecidas en el sistema durante dos semanas más antes de contaminar el suelo con mercurio.

Sistema suelo-planta

Se preparó una mezcla homogénea de suelo (20kg) conteniendo 63% de arena, 30% de limo, 7% de arcilla y 2kg del biocarbón compostado para cada tratamiento, y en el caso del blanco llevaba 2 kg de compost sin biocarbón. Esta mezcla de 22 kg para cada tratamiento fue repartida en 5 tubos de PVC (30 cm de longitud y 15,5 cm de diámetro) enterrados en el terreno de experimentación. Considerando que la parcela de experimentación tenía una superficie de 16m² (4 m por lado), la tasa de aplicación del biocarbón fue de 5ton/ha. Cuando los tubos estuvieron listos con los suelos preparados se sembró una planta de *L. sativa* en cada uno de los tubos y luego de dos semanas de crecimiento se adicionó aproximadamente 2 g de nitrato de mercurio monohidratado (Hg(NO₃)₂) en el suelo alrededor de las raíces, mezclándolo adecuadamente con el suelo.

Posterior a un mes de contaminación se recogieron todas las hojas de las lechugas y fueron secadas a 60°C, pesadas y calcinadas para medir la concentración de Hg translocado a las partes aéreas de la planta. Se tomaron muestras de 1 kg por suelo en cada repetición de los tratamientos y del suelo blanco para determinar la concentración de mercurio retenido. Ambas mediciones de Hg fueron realizadas por el método de espectrometría de absorción atómica (EAA) de vapor frío.

Caracterización de las muestras

Los cuatro tipos de tratamientos con biocarbón compostado y el blanco fueron caracterizados determinando los parámetros de pH, CE, C/N y %CaCO₃ antes de la contaminación (Tabla 1). También fueron analizados los suelos después de 4 semanas de contaminación/remediación midiendo pH, CE, %CaCO₃ y contenido de materia orgánica.

Coeficiente de Absorción Biológica BAC

Con las concentraciones de Hg se calculó el índice de absorción biológica de la lechuga aplicando la fórmula $BAC = \frac{[Hg] \text{ planta}}{[Hg] \text{ suelo}}$, cuyo valor si es mayor que 1 significa que al menos el

50% del contenido total de mercurio en el sistema ha sido absorbido por la planta. Y por el contrario si es menor a 1 significa que el metal ha sido retenido en el suelo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las tablas 1 y 2 se muestran las caracterizaciones iniciales y finales promedio de los suelos evaluados.

Tabla 1. Caracterización inicial de los suelos.

Tratamiento	Código	pH	CE (dS/m)	Relación C/N	CaCO ₃ (%)
Compost sin BC	B	8,2	7,9	110,7	7,1
BC680 con ácido fosfórico	T1	7,1	2,5	13,9	8,3
BC680 sin ácido fosfórico	T2	7,6	4,3	14,9	10
BC300 con ácido fosfórico	T3	7,0	4,2	18,4	10
BC300 sin ácido fosfórico	T4	7,8	4,4	13,6	14

Tabla 2. Caracterización final de los suelos.

Tratamiento	Código	pH	CE (dS/m)	MO (%)	CIC	CaCO ₃ (%)
Compost sin BC	B	7,8	2,0	18,7	32,2	2,3
BC680 con ácido fosfórico	T1	7,4	3,9	12,2	26,0	3,2
BC680 sin ácido fosfórico	T2	7,6	6,4	13,5	27,6	3,5
BC300 con ácido fosfórico	T3	7,1	8,0	12,1	25,9	2,9
BC300 sin ácido fosfórico	T4	7,9	6,4	12,1	26,3	4,7

La tabla 3 muestra los resultados de las concentraciones de Hg promedio en los suelos tratados con biocarbón y en el control, y en las

hojas de las lechugas, además del índice BAC calculado para cada tratamiento.

Tabla 3. Promedio de las concentraciones de Hg en suelo y planta y BAC promedio calculado.

Tratamiento	Código	[Hg planta] (ppm)	[Hg suelo] (ppm)	BAC promedio
Compost sin BC	B	27,74	287,73	0,13
BC680 con ácido fosfórico	T1	86,04	257,87	0,35
BC680 sin ácido fosfórico	T2	168,94	187,67	0,58
BC300 con ácido fosfórico	T3	101,74	55,64	2,93
BC300 sin ácido fosfórico	T4	39,43	85,31	3,57

La figura 2 muestra la comparación de los valores BAC entre tratamientos. En aquellos tratamientos con BAC menor a 1 son señalados con letra A y no representan diferencia significativa con el blanco. Aquellos tratamientos con BAC mayor a 1 son

señalados con letra B, reflejando que sí hubo una diferencia con el blanco.

Comparando el sistema blanco (BAC promedio=0,13), con los tratamientos con

biocarbón (BAC promedio=2,14), se nota que el blanco fue el que presentó una mayor fracción del metal en el suelo que en la planta, mientras que todas las muestras con biocarbón presentaron una concentración mayor de Hg en las hojas de lechuga que en el suelo. Este resultado contradice lo esperado pues se pretendía retener más metal en los suelos con biocarbón, lo que parece indicar que los diferentes tipos de biocarbón más el compostaje facilitaron la absorción de Hg a través de las raíces de la lechuga para su translocación hasta las hojas, especialmente aquellos tipos de biocarbón generados a baja temperatura (300°C). Cuando se comparan los suelos con biocarbón activado con H₃PO₄ se observa que no hubo diferencia significativa con los otros suelos con biocarbón sin ácido fosfórico y con el blanco.

La mayor extracción de Hg por las lechugas de los tratamientos con biocarbón puede ser debido a la estimulación de la microbiota del suelo que pudo haber conducido a la metilación del mercurio, lo cual lo vuelve más biodisponible para las plantas. Según Liu *et al.* (2014), la reducción del mercurio en el sistema con biocarbón aplicado y alta actividad microbiana no fue observada hasta después de un largo periodo de tiempo, por lo que los resultados obtenidos podrían variar en un mayor plazo de evaluación. Por otro lado, Shu *et al.* (2016) obtuvieron una alta inmovilización del mercurio en el suelo con biocarbón aplicado atribuido probablemente a los microorganismos, por lo que se podría pensar que el tipo de suelo también es un factor que ha podido influir en los resultados obtenidos. La bioquímica del mercurio está asociada principalmente a la transformación biológica de sus compuestos (Kabata-Pendias, 2011). Los microorganismos producen metil mercurio con el propósito de detoxificar el metal, pero al mismo tiempo, el metil mercurio es altamente tóxico ya que está listo para ser absorbido por las membranas celulares (Kabata-Pendias, 2011).

Estos resultados también pueden ser explicados por una posible lixiviación del metal producido en el sistema blanco, lo cual pudo ser prevenido por el biocarbón presente en los demás tratamientos (Kammann *et al.*, 2015). En este sentido, el biocarbón pudo haber mejorado la estructura del suelo, incrementando su consistencia y previniendo la lixiviación del metal, como fue el

caso de Kammann *et al.* (2015) en la que la pérdida de nitrógeno por lixiviación se redujo considerablemente al incorporar biocarbón al sistema. Por ello sería recomendable realizar una prueba de columnas para profundizar en la lixiviación del metal en los sistemas.

Asimismo, el efecto observado puede deberse al aumento de CE en los suelos. Luego del análisis de correlación de variables respecto al BAC, en el cual se evaluaron las siguientes variables de la caracterización final del suelo: pH, conductividad eléctrica (CE), porcentaje de CaCO₃, porcentaje de materia orgánica (MO) y capacidad de intercambio catiónico (CIC), se obtuvo que la CE fue el parámetro que presentó significancia relevante. En la Figura 3 se observa que el BAC tiene tendencia a incrementar conforme aumenta la CE del suelo. Esto significa que hay una relación directa entre la cantidad de mercurio bioacumulado en las hojas de lechuga y la CE del suelo. La CE es una variable que influye directamente con la movilidad del mercurio en suelo, en la medida que la presencia de sales como el cloruro es un factor clave en la especiación de este metal, junto con el pH y el potencial REDOX (Steinnes, 2013). En la Tabla 1 se observan los valores de CE en la caracterización inicial, y en la Tabla 2 los correspondientes a la caracterización final. Al inicio de la experimentación, el blanco presenta los mayores valores de CE (7,9 dS·m⁻¹), mientras que al final de la experimentación es el que cuenta, en promedio de todas sus repeticiones, la menor CE (2 dS·m⁻¹). Por su parte, los 4 tratamientos aumentan su CE, pasando de un rango de 2,5 a 2,4 dS·m⁻¹, a un rango de 3,9 a 8 dS·m⁻¹. El aumento de la CE puede ser consecuencia de mayor presencia de iones solubles disponibles en el suelo a raíz de la actividad microbiana que mineraliza los nutrientes del suelo. Además, mayor cantidad de iones solubles en el suelo significa más competencia entre estos y el Hg por ser adsorbidos por el biocarbón.

Si bien la tasa de aplicación del biocarbón en este experimento no fue una variable entre los tratamientos sino una condición fija (5 ton·ha⁻¹) se puede decir que es una tasa dentro del rango recomendado de aplicación, el cual va de 5 a 50 toneladas de biocarbón por ha (Major, 2010). Si bien se trata de un rango amplio, son las tasas de aplicación más altas las que muestran mejores resultados (Chan *et al.*, 2007; 2008; Major *et al.*,

2010) Esto también se observa en los resultados del estudio de Borchard *et al.* (2014a), en los cuales el biocarbón aplicado a una mayor tasa fue el que produjo un efecto significativo en las plantas, frente al biocarbón con menor tasa de aplicación, el cual no afectó el rendimiento del cultivo. Por otro

lado, Beesley *et al.* (2011), reportó que una mayor tasa de aplicación del biocarbón reduce los lixiviados de metales, tales como Cd, Pb y Cr, y redujo significativamente la biodisponibilidad del Cd, Pb y Zn.

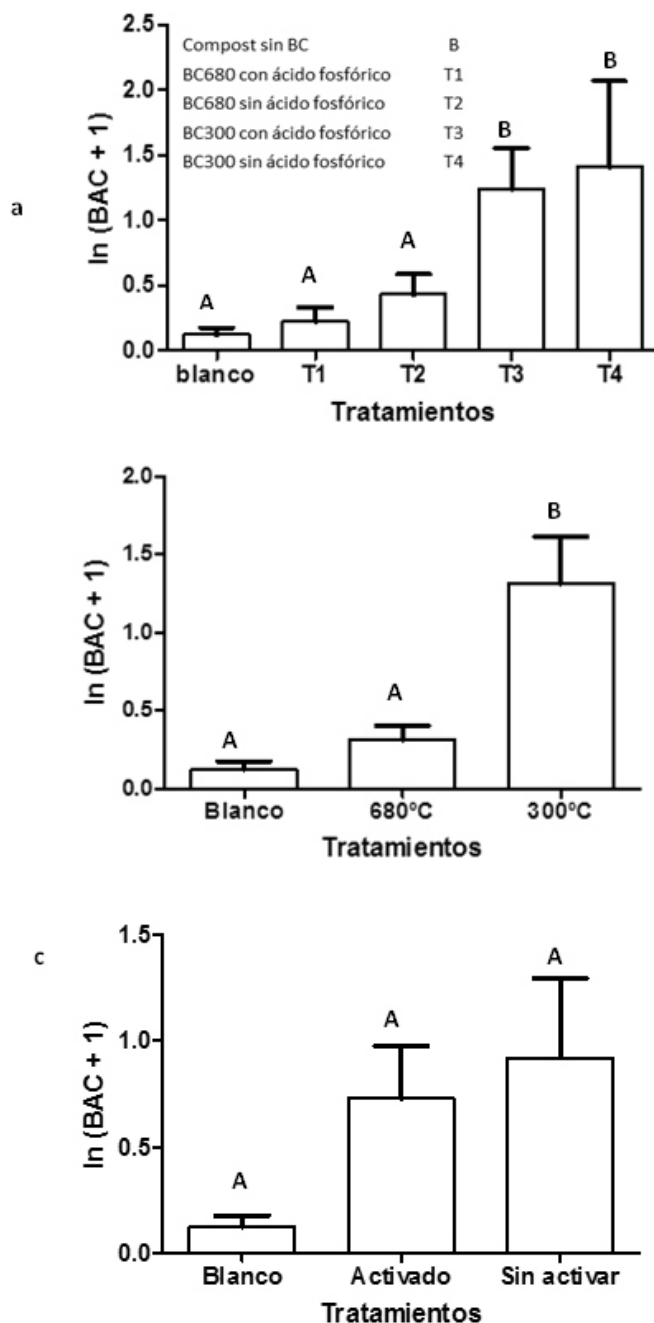


Figura 2. Coeficiente de Absorción Biológica para los 4 tratamientos y el blanco (a), los sistemas con biocarbón producido a diferentes temperaturas (b) y los sistemas con y sin adición de H_3PO_4 . Las barras señaladas con A no tienen diferencia significativa con el blanco y las barras señaladas con B presentan diferencia significativa con el blanco.

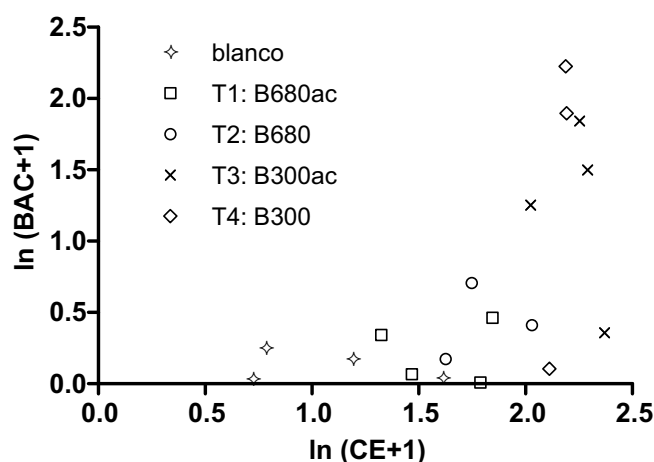


Figura 3. Correlación del BAC y la CE obtenidos según tratamiento.

Efecto de la temperatura de pirólisis del biocarbón

Los resultados de distribución del mercurio en el sistema suelo-planta presentan diferencias significativas ($\alpha = 0,05$) según la temperatura máxima a la que se llevó a cabo la pirólisis del biocarbón. Como se observa en la Figura 2b, los suelos con los tipos de biocarbón producidos a menor temperatura (300°C) presentaron mayores valores de BAC que los sistemas con biocarbón generado a mayor temperatura (680°C). Como se explicó anteriormente, altos valores del BAC indican una mayor bioacumulación del mercurio en la planta. Los resultados también muestran una relación inversa entre la temperatura de producción del biocarbón y la CE del suelo, siendo que el suelo correspondiente a los tratamientos con biocarbón de baja temperatura presenta mayor CE que el suelo tratado con biocarbón de alta temperatura. Esto puede deberse a la mayor porosidad adquirida por el biocarbón al ser producido a altas temperaturas, lo cual le da una mayor capacidad de adsorción de iones del suelo, reteniendo a su vez aquellos que contribuyen con la CE (Liou, 2010).

Efecto de la activación con ácido fosfórico del biocarbón

Los resultados de distribución del mercurio en el sistema suelo-planta presentan una ligera variación entre aquellos tratados con biocarbón activado con ácido fosfórico y aquellos sin esta activación. Los tratamientos con biocarbón activado obtuvieron valores BAC menores que variaron entre 0,07 y

5,32 y aquellos que no fueron sometidos al ácido fosfórico presentaron valores entre los 0,11 y 8,27 (Figura 2c). Esto indica una ligera tendencia menor del mercurio hacia la planta cuando el biocarbón no ha sido activado con ácido fosfórico, reteniéndose en el suelo. Sin embargo, esta tendencia no llega a ser significativa con un α de 0,05 (Figura 2c). Se esperaba que el ácido fosfórico presente en el biocarbón aumentara la porosidad del sustrato, incrementando a su vez su capacidad de intercambio iónico y por ende de adsorción del metal en su área superficial. El ácido fosfórico también aporta grupos funcionales ácidos y negativos a la superficie del biocarbón (Uchimiya *et al.*, 2011; Bhatnagar *et al.*, 2013), lo cual debe incrementar las oportunidades del sustrato a formar complejos con iones metálicos con radicales positivos. Si bien los resultados no han presentado diferencias significativas, la efectividad de los tratamientos activados con ácido fosfórico pueden ser potenciadas por una mejor tecnología en la aplicación del ácido.

Movilidad del mercurio en suelo y planta

La movilidad del Hg al igual que para cualquier metal o metaloide en el suelo depende de varios factores como el tipo de compuesto de mercurio, pH del suelo, presencia de compuestos que actúan como adsorbentes o ligandos, los microorganismos del suelo que pueden metilarlo y la biota en general que puede absorberlo. Poco se sabe de la incorporación específica del Hg en las plantas, pero se cree que puede entrar por los canales

transportadores de nutrientes en las células de las raíces. Moléculas como aminoácidos ricos en S y N pueden servir como ligandos de Hg (Paisio *et al.*, 2012).

En este estudio fue empleado el nitrato de Hg el cual es muy soluble y pudo suceder que la lechuga absorbiera el NO_3^- y al mercurio como consecuencia. También pudo suceder que el Hg en su forma catiónica se adhiriese/adsorbiera a partículas del suelo incluyendo el biocarbón pero de una manera reversible, habiéndose liberado después. Sarkar *et al.* (1999) argumentan que la presencia de algunos metales como Pb y Ni disminuyen el porcentaje de adsorción del Hg en cuarzo. Según Violante *et al.* (2003), en el suelo ocurren competencia de los metales por los compuestos ligandos o complejantes. La presencia de sulfatos y fosfatos también disminuyen la adsorción del mercurio sobre silicatos tipo cuarzo.

Los ácidos orgánicos como citrato, fulvato y talato pueden inhibir la adsorción de otros metales como cobre y cadmio sobre montmorillonita. La presencia de fosfato también se ha visto que disminuye la adsorción de Cd. Violante & Pigna (2002) de igual manera explican la competición que existe entre el fosfato y el arseniato por los sitios de unión con los minerales adsorbentes del suelo. La presencia de ligandos inorgánicos como el fosfato puede favorecer la desorción de elementos trazas y se ha podido comprobar para el caso del Cd. De igual modo se ha evidenciado la desorción de Cd en suelos por la presencia de compuestos orgánicos de bajo peso molecular como malato, fumarato y succinato. Todo esto podría aplicarse al Hg pero no hay datos al respecto.

Dos tratamientos evaluados en este experimento contenían fosfato inorgánico adicionado desde la generación del biocarbón, más el PO_4 orgánico generado en el compostaje o proporcionado por el estiércol pudo haber tenido alguna influencia en la no adsorción del Hg en el suelo permitiéndole que quedara como catión libre para ser absorbido por la lechuga.

El efecto del tiempo de residencia de la desorción también es clave para el comportamiento de los metales en el suelo. Dado que el fenómeno físico de

adsorción es más rápido e irreversible que el fenómeno químico de precipitación, lo que ocurre primero con los metales trazas en el suelo será adsorberse en minerales de carga variable. Según Violante *et al.* (2008), cuando se adiciona Cu, h o días después que el Zn ha sido adicionado, no puede reemplazar a los iones Zn que se han adherido y precipitado sobre ferrihidrita. De forma contraria, los estudios realizados con arsenato/fosfato indican que no hay correlación entre el tiempo de residencia y el % de desorción, encontrando 50% de desorción de arsenato después de 7 h de residencia vs 48% de desorción después de 7 meses de residencia a pH 6 en goetita. Otros estudios indican que entre más tiempo de residencia del arsenato adsorbido en bayerita, menor será el porcentaje de desorción por acción del fosfato.

Con relación a este experimento se podría inferir que los sitios de adsorción de los distintos tipos de biocarbón fueron saturados con metales trazas durante las 7 semanas de compostaje y por eso no hubo retención del mercurio al final. Esto podría explicar también la caracterización de los suelos (tabla 4) donde se observa una mayor concentración de metales en los tipos de biocarbón que en el suelo blanco, excepto sodio y potasio, lo cual puede corroborar el intercambio de estos cationes por los otros metales.

Beesley *et al.* (2014) estudiaron los efectos de adicionar biocarbón y compost a un suelo contaminado con metales y arsénico. En ese estudio comprobaron que estas enmiendas solubilizaron As en el suelo tanto separadas como en combinación. Esto fue explicado por el aumento de carbono orgánico disuelto (COD) proporcionado por el compost y el biocarbón, pues parece ser que el COD compite con el As por los sitios de retención de los compuestos del suelo. Con relación al mercurio faltan más estudios para verificar si compite de igual forma con el COD del suelo, en ese caso podría explicar los resultados de este experimento.

Forjan *et al.* (2016) realizaron un estudio para comprobar el efecto del biocarbón más compost en la retención de metales en un suelo de impacto minero y en ese caso los resultados obtenidos mostraron que la mezcla de biocarbón con compost favoreció la retención de Cu, Pb y Zn.

Tabla 4. Resultados de caracterización del suelo según tratamiento aplicado.

Parámetro	Unidad	T1:	T2:	T3:	T4:	Blanco
		BC680 ac	BC680	BC300ac	BC300	
Aluminio	%	0,6	0,4	0,34	0,38	0,0074
Arsénico	mg/kg	7	7	6	8,3	<5,0
Boro	mg/kg	44	57	47	69	13
Calcio	%	3,7	4,6	3,8	5,2	1,6
Cadmio	mg/kg	0,81	0,95	0,74	1	<0.3
Cobalto	mg/kg	5,9	3,9	3,2	4,2	0,029
Cromo	mg/kg	12	7,4	7	8	0,35
Cobre	mg/kg	63	60	50	65	4,5
Hierro	%	1,9	1,2	0,95	1,4	0,058
Potasio	%	0,43	0,6	0,51	0,61	1,1
Magnesio	%	0,73	0,73	0,58	0,74	0,42
Manganeso	mg/kg	280	270	220	270	46
Molibdeno	mg/kg	3,1	1,6	1,7	1,9	0,76
Sodio	%	0,16	0,24	0,2	0,3	0,67
Níquel	mg/kg	20	3,9	3,4	4,4	<0,7
Fósforo	%	0,71	0,58	0,68	0,66	0,16
Plomo	mg/kg	33	37	29	42	30
Sulfuro	%	0,25	0,32	0,28	0,32	0,14
Selenio	mg/kg	<4	<4	<4	<4	<4
Zinc	mg/kg	260	350	210	280	190

Borchard *et al.* (2014a,b) investigaron durante 3 años el efecto del biocarbón en el rendimiento de cultivo de maíz, tiempo durante el cual no detectaron degradación del carbono negro incorporado, lo cual indica que el añadido por el biocarbón habría sido almacenado en el suelo. Esto significaría que una adecuada formulación de biocarbón podría tener efectos por prolongados periodos de tiempo. En este sentido, futuras investigaciones podrían experimentar con un biocarbón que maximice o minimice la CE del suelo para promover la fitoextracción del mercurio por parte de la planta o la inmovilización del mismo en el suelo, respectivamente, según los objetivos buscados.

Muchos factores afectan la retención, movilidad o absorción biológica de metales y metaloides en el suelo como la relación metal/ligando, la naturaleza de ligandos orgánicos e inorgánicos y elementos trazas, y las propiedades de la superficie del sorbente (en este caso el biocarbón). Para muchos metales pesados y arsénico hay muchos más estudios que confirman el potencial que tiene el biocarbón para retenerlos por efecto de la adsorción en sus poros, pero en el caso de Hg aún

falta más experimentación para tratar de elucidar cual es la relación entre ambos.

La grave problemática de los suelos contaminados con mercurio por minería aurífera informal en el Perú nos exhorta a continuar buscando alternativas de respuesta para minimizar sus impactos en la calidad de vida de las poblaciones vulnerables de las zonas afectadas (UNEP, 2013). Parte de esos estudios que deberán ser desarrollados en el futuro implicará evaluar diferentes materias primas para la fabricación de biocarbón con distintas propiedades para ser aplicado a diferentes tasas, y experimentar con diferentes compuestos de mercurio. Además, los resultados sugieren que el biocarbón producido a baja temperatura promueve la fitoextracción del mercurio, lo cual podría ser favorable para alternativas de bioremediación. Se debe profundizar y evaluar si los costos relativamente altos de producción y aplicación del biocarbón, quizás en dosis altas, serían justificados en este contexto. Con relación al compost se necesitan más evaluaciones del contenido de compuestos orgánicos para determinar la relación entre ellos y el metal en suelos conocidos.

AGRADECIMIENTOS

Ximena Gómez agradece a sus padres, así como al equipo del Parque Ecológico Nacional Antonio Raymondi por el apoyo brindado durante la investigación.

Ruy Anaya de la Rosa agradece al proyecto Biochar for Sustainable Soils (B4SS), financiado por el Fondo Mundial para el Medio Ambiente, por haberle permitido contribuir a este estudio.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Barbieri, G. 2010. *Evaluación de mercurio total en peces, agua y sedimentos en la Cuenca del Rio Malinnowky, departamento de Madre de Dios, causada por la minería aurífera aluvial*. Ministerio de la Producción y Pesquería.
- Beesley, L.; Moreno-Jiménez, E.; Gomez-Eyles, J. L.; Harris, E.; Robinson, B. & Sizmur, T. 2011. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental Pollution*, 159: 3269-3282.
- Beesley, L.; Inneh, O. S.; Norton, G. J.; Moreno-Jimenez, E.; Pardo, T.; Clemente, R. & Dawson J. J. C. 2014. Assessing the influence of compost and biochar amendments on the mobility and toxicity of metals and arsenic in a naturally contaminated mine soil. *Environmental Pollution*, 186:195-202.
- Bhatnagar, A.; Hogland, W.; Marques, M. & Sillanpää, M. 2013. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chemical Engineering Journal*, 219: 499-511.
- Biederman, L.A. & Harpole, S. 2013. Biochar and its effects on plant productivity and nutrient cycling: a meta-analysis. *Bioenergy*, 5: 202-214.
- Borchard, N.; Siemens, J.; Ladd, B.; Möller, A. & Amelung, W. 2014a. Application of biochars to sandy and silty soil failed to increase maize yield under common agricultural practice. *Soil and Tillage Research*, 144: 184-194.
- Borchard, N.; Spokas, K.; Prost, K. & Siemens, J. 2014b. Greenhouse Gas Production in Mixtures of Soil with Composted and Noncomposted Biochars Is Governed by Char-Associated Organic Compounds. *Journal of Environment Quality*, 43: 971.
- Bringmark, L.; Bringmark, E. & Samuelsson, B. 1998. Effects on mor layer respiration by small experimental additions of mercury and lead. *Science of the Total Environment*, 213: 115-119.
- Chan, K. Y.; Van Zwieten, L.; Meszaros, I.; Downie, A. & Joseph, S. 2007. Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment. *Australian Journal of Soil Research*, 45: 629.
- Chan, K. Y.; Van Zwieten, L.; Meszaros, I.; Downie, A. & Joseph, S. 2008. Using poultry litter biochars as soil amendments. *Australian Journal of Soil Research*, 46: 437-444.
- Defensoría del Pueblo. 2016. *Reporte de Conflictos Sociales N°147*. Lima: Adjuntía para la prevención de Conflictos Sociales y Gobernabilidad.
- ECA Suelo Perú. s. f.). *Normas y guías del Perú*. Recuperado a partir de <http://eca-suelo.com.pe/>
- Forján, R.; Asencio, V.; Rodriguez-Vila, A. & Covelo, E.F. 2016. Contributions of a compost-biochar mixture to the metal sorption capacity of a mine tailing. *Environmental Science and Pollution Research*. 23: 2595-2602.
- Guaman, R. 2010. Estudio biagrónico de 10 cultivares de lechuga de cabeza (*Lactuca sativa*), utilizando dos tipos de fertilizantes orgánicos, en el Cantón Riobamba, provincia de Chimborazo. Memoria Ingeniero Agrónomo. Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Recursos Naturales. Riobamba, Ecuador.
- Kabata-Pendias, A. 2011. *Trace Elements in Soils and Plants*. USA. Taylor & Francis Group.
- Kammann, C. I.; Schmidt, H. P.; Messerschmidt, N.; Linsel, S.; Steffens, D.; Muller, C.; Koyro, H. W.; Conte, P.; Joseph, S. 2015. Plant growth improvement mediated by nitrate capture in co-composted biochar. *Scientific Reports*, 5: 11080.
- Liou, T.H. 2010. Development of mesoporous

- structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. *Chemical Engineering Journal*, 158: 129-142.
- Liu, P.; Ptacek, C.; Blowes, D.; Paulson, K.; Ma, J. & Wang, A. O. 2014. *Stabilization of mercury and methyl mercury by biochars in water/sediment microcosms*. Department of Earth and Environmental Sciences. University of Waterloo. Canada.
- Major, M. 2010. *Guidelines on practical aspects of biochar application to field soil in various soil management systems*. Biochar International.
- Major, J.; Rondon, M.; Molina, D.; Riha, S.J. & Lehmann, J. 2010. Maize yield and nutrition during 4 years after biochar application to a Colombian savanna oxisol. *Plant and Soil*, 333: 117-128.
- Paisio, C.E.; González P.S.; Talano, M.A. & Agostini, E. 2012. Remediación biológica de mercurio: Recientes avances. *Revista Latinoamericana en Biotecnología y Ambiente*. 3:119-146.
- Paz-Ferreiro, J.; Lu, H.; Fu, S.; Méndez, A. & Gascó, G. 2014. Use of phytoremediation and biochar to remediate heavy metal polluted soils: a review. *Solid Earth*. 5: 65-75.
- United Nations Environmental Program - UNEP. 2013. *Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport*. UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland.
- Sarkar, D.; Essington, M. E. & Msra, K. C. 1999. Adsorption of mercury (II) by variable charge surfaces of quartz and gibbsite. *Soil Science Society of America Journal*. 63: 1626-1636.
- Shu, R.; Wang, Y.; Zhong, H. 2016. Biochar amendment reduced methylmercury accumulation in rice plants. *J Hazard Mater* 5, 313: 1-8.
- Steinnes, E. 2013. *Mercury. Heavy Metals in Soils*. Alloway, B. J. UK. Springer.
- Uchimiya, M.; Chang, S. & Klasson, K. T. 2011. Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional groups. *Journal of Hazardous Materials*, 190: 432-441.
- USEPA. 2015. *America's Children and the environment: Biomonitoring - Mercury*. Estados Unidos.
- Violante, A.; Huang, P. M. & Gadd, G. M. 2008. *Biophysico-Chemical Processes of Heavy metals and metalloids in soil environments*. Cap 5. New Jersey: John Wiley & Son, Inc.
- Violante, A.; Ricciardella, M. & Pigna, M. 2003. Adsorption of Heavy Metal on Mixed Fe-Al Oxides in the Absence or Presence of Organic Ligands. *Water and Soil Pollution* 145: 289-306.
- Violante, A. & Pigna, M. 2002. Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils. *Soil Science Society of America Journal*. 66: 1788-1796.
- Weinberg, J. 2007. *Introducción a la contaminación por mercurio para las ONG*. International POP's Elimination Network – IPEN.
- Windeatt, J. H.; Ross, A. B.; Williams, P. T.; Foster, P. M.; Nahil, M. A. & Singh, S. 2014. Characteristics of biochars from crop residues: Potential for carbon sequestration and soil amendment. *Journal of Environmental Management*. 146: 189 - 197.
- Wright, J. 2003. *Environmental Chemistry*. London; New York: Routledge.

Received January 17, 2017.
Accepted March 1, 2017.