


## Remite Antecedentes

ismael mena [REDACTED]

Lun 02-10-2023 23:38

Para:npcasuelos <npcasuelos@mma.gob.cl>

 4 archivos adjuntos (9 MB)

Estudio Arsenic concentration in topsoil of central Chile is associated.pdf; Estudio Cedeus contaminación de suelo.pdf; cf-alcaino\_gc.pdf; Normas Internacionales sobre Calidad de Suelos.xlsx;

Estimado Ministerio del Medio Ambiente.

Junto con saludar, conforme al artículo 19, numeral °14 ("petición a la autoridad") de la Constitución Política de Chile, vengo a solicitar que los siguientes antecedentes sean considerados en la elaboración del "ANTEPROYECTO DE LA NORMA PRIMARIA DE CALIDAD AMBIENTAL PARA SUELOS DE CHILE".

Así mismo, pido respetuosamente se me pueda considerar para el **Comité Operativo Ampliado**, en consideración de la experiencia en el cambio de uso de suelos industriales a residenciales, donde se ha asesorado a la comunidad de la comuna de San Miguel ante la presencia de contaminantes en el suelo, tales como el metal pesado arsénico.

Saludos cordiales.

Atte.

Ismael Mena Abrigo

Ingeniero en Medio Ambiente

Miembro de la Confederación de Estudiantes de las Ciencias Ambientales de la Educación Superior (CECADES)



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

**ANÁLISIS Y COMPARACIÓN DE TECNOLOGÍAS DE REMEDIACIÓN PARA  
SUELOS CONTAMINADOS CON METALES.**

TESIS PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO E INGENIERO  
CIVIL EN BIOTECNOLOGÍA.

GUILLERMO IGNACIO ALCAINO CONCHA

**PROFESOR GUÍA:**  
BLANCA ESCOBAR MIGUEL

**MIEMBROS DE LA COMISIÓN:**  
MAY-LIN ALMENDRAS CHONG  
JACQUES WIERTZ

SANTIAGO DE CHILE  
2012

## RESUMEN

El suelo es un recurso natural muy importante por su función de soporte mecánico y fuente de nutrientes. Las interacciones antropogénicas son fuentes de degradación y contaminación del suelo. En Chile existen varias actividades económicas con potencial de contaminar el suelo, tales como la actividad forestal, agrícola y minera. En especial la actividad minera, produce varios impactos ambientales por la gran cantidad de residuos generados en el proceso.

Este trabajo se enmarca en un proyecto INNOVA Chile de CORFO, en el cual como parte de las actividades propuestas se requiere realizar pruebas piloto de remediación de suelo. Debido a las características de la zona y los antecedentes relacionados con impactos medio ambientales que se han producidos en los últimos 50 años, se ha seleccionado la comuna de Puchuncaví.

El objetivo de esta tesis es analizar y comparar tecnologías de remediación a suelos contaminados con metales. Las tecnologías propuestas para esto son: el lavado de suelos, la bioestabilización y la electrorremediación, las cuales fueron seleccionadas en base a una estrategia de remediación diseñada que se enfoca tanto en el estrato aerobio y anaerobio del suelo, con el objetivo de analizar la remoción o estabilización del cobre y del arsénico en el suelo.

Al llevarse a cabo los ensayos de remediación para las tres tecnologías el resultado más exitoso fue el obtenido en el lavado de suelos, en el cual se logró un porcentaje de remoción del 15% y 20% para el cobre y 28% y 25% para el arsénico. Para la bioestabilización se obtuvo resultados similares para el suelo remediado y el suelo control, por lo que para este suelo en particular no es una tecnología necesaria. La electrorremediación se realizó de manera más exploratoria, y se obtuvieron conclusiones que permiten confirmar que es una tecnología atractiva, pero se requeriría de mayor tiempo de tratamiento del suelo y de una realización experimental con más variables a analizar y considerar los costos involucrados. Para cuantificar los metales totales tanto en las muestras de suelo como las de agua, se utilizaron las metodologías de ICP-OES e ICP-Masa.

A partir de los resultados de la fase experimental es posible proponer como estrategia de remediación recomendada el lavado de suelos para tratar el estrato aerobio, mientras que para el estrato anaerobio no se requeriría de una estabilización, porque ya se tiene una alta fijación de los metales al suelo, debido tanto a características del suelo, como a la especiación de los metales presentes en éste.

## AGRADECIMIENTOS

Mis agradecimientos a mi profesora guía, Sra. Blanca Escobar, por su apoyo, buena disposición y tiempo entregado a lo largo del trabajo de tesis. Además agradecer al miembro de la comisión Dr. Jacques Wiertz, por ser parte del desarrollo de este trabajo.

También agradecer a Fundación Chile, por permitirme desarrollar el proyecto propuesto, en especial a May-Lin Almendras, co-guía de este trabajo de tesis, por su apoyo, disposición e ideas a lo largo de todo este período de trabajo. También agradecer a Ángela Oblasser y Patricio Galaz de Fundación Chile, por su apoyo, preocupación y disposición ayudar en todo momento.

Al profesor del Departamento de Química y Biotecnología, Dr. Tomás Vargas, por el apoyo prestado y los consejos en el desarrollo experimental de la tesis.

A Emma Fonseca del laboratorio de Biohidrometalurgia de la Facultad, por su disposición a ayudar durante las etapas que realice en el laboratorio de la universidad.

También a mis amigos y compañeros de carrera, por el apoyo y ánimo entregado durante todo este tiempo.

A mi familia un especial agradecimiento, por estar siempre apoyándome y alentándome en esta importante etapa.

A todos, mis más sinceros agradecimientos.



## INDICE DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	3
1. INTRODUCCIÓN.....	8
1.1 PROBLEMÁTICA.....	8
1.2 OBJETIVOS.....	11
1.2.1 General.....	11
1.2.2 Específicos.....	11
1.3 ALCANCES.....	12
2 ANTECEDENTES.....	13
2.1 CONTAMINACIÓN DE SUELOS POR METALES PESADOS.....	13
2.1.1 Minería.....	13
2.1.2 Agricultura.....	14
2.1.3 Otros.....	14
2.2 TOXICOLOGÍA DE METALES SELECCIONADOS.....	14
2.2.1 Perfil toxicológico del arsénico (As).....	15
2.2.2 Perfil toxicológico del cobre (Cu).....	15
2.3 NORMATIVA ACTUAL.....	16
2.4 SITUACIÓN NACIONAL E INTERNACIONAL.....	19
2.5 DESCRIPCIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS DE REMEDIACIÓN DE SUELOS ...	20
2.5.1 Lavado de suelos.....	22
2.5.2 Electrorremediación.....	23
2.5.3 Bioestabilización con bacterias sulfato-reductoras.....	24
2.6 ESTRATEGIA DE REMEDIACIÓN.....	25
3 METODOLOGÍA.....	27
3.1 CARACTERIZACIÓN DEL SUELO.....	27
3.1.1 Muestreo.....	27
3.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL SUELO.....	29
3.3 LAVADO DE SUELOS.....	30
3.3.1 Objetivo.....	30

3.3.2	Diseño e implementación del piloto .....	30
3.4	BIOESTABILIZACIÓN.....	33
3.4.1	Objetivos .....	33
3.4.2	Diseño e implementación del piloto .....	33
3.5	ELECTROREMEDIACIÓN .....	36
3.5.1	Objetivos .....	36
3.5.2	Diseño e implementación del sistema experimental.....	36
4	RESULTADOS Y DISCUSIONES .....	39
4.1	PRESENCIA DE BSR EN LA MUESTRA DE SUELO.....	39
4.2	CARACTERIZACIÓN METALES PRESENTES EN EL SUELO.....	40
4.3	LAVADO DE SUELOS .....	40
4.3.1	Cobre .....	41
4.3.2	Arsénico.....	42
4.4	BIOESTABILIZACIÓN.....	44
4.5	ELECTORREMEDIACIÓN .....	47
4.5.1	Tiempo de tratamiento: 16 horas .....	48
4.5.2	Tiempo de tratamiento: 24 horas .....	50
4.6	EFICIENCIA DE LAS TECNOLOGÍAS.....	52
4.7	COMPARACIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS.....	53
5	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	55
5.1	Caracterización del suelo.....	55
5.2	Lavado de suelos .....	55
5.3	Bioestabilización.....	55
5.4	Electrorremediación.....	56
5.5	Estrategia de remediación .....	56
6	REFERENCIAS .....	58
7	ANEXOS .....	61
7.1	ANEXO A.....	61
7.2	ANEXO B.....	61

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Valores de Referencia para As, Pb y Cd en (mg/kg).....	16
Tabla 2: Rangos considerados tóxicos (Kabata Pendias, 2001). .....	16
Tabla 3: Concentraciones de referencia totales de la Norma oficial mexicana. ....	17
Tabla 4: Criterio de la BLM para distintos usos del suelo.....	18
Tabla 5: Concentraciones máximas en lodos de aplicación al suelo (Biblioteca Congreso Nacional, 2009).....	18
Tabla 6: Comparación de los contenidos totales en mg/kg de muestras tomadas entre 0-20 cm comparadas entre 1983 y 1991 (En el caso de As solo se tiene mediciones para 1991). .....	28
Tabla 7: Parámetros fisicoquímicos medidos para las muestras recolectadas. ....	29
Tabla 8: Mediciones de pH y Eh para las suspensiones preparadas. ....	39
Tabla 9: Concentración de los metales presentes en las muestras recolectadas. ....	40
Tabla 10: Resumen de eficiencia de las tecnologías. ....	53
Tabla 11: Composición medio de cultivo Postgate.....	61
Tabla 12: Barrido de metales en suelos/sedimentos por ICP-OES.....	62
Tabla 13: Barrido de metales a nivel ultra trazas ICP Masa.....	63

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Modelo conceptual para la contaminación por metales.....	9
Figura 2: Clasificación de las tecnologías de remediación.....	20
Figura 3: Principales Tecnologías de Remediación aplicada en suelos clasificadas según el tipo de tratamiento.....	22
Figura 4: Estrategia de remediación.....	26
Figura 5: Sector de muestreo destacado en rojo (Fuente: Google Earth). .....	27
Figura 6: Toma de muestras 0-20 cm de profundidad.....	28
Figura 7: Toma de muestras 50-80 cm profundidad.....	29
Figura 8: Columna para el lavado de suelos. ....	31
Figura 9: Recolección de muestras de eluido.....	32
Figura 10: Recolección de muestras para segundo experimento de lavado de suelos..	32
Figura 11: Sistema experimental para bioestabilización. ....	34
Figura 12: (a) Bioaumentación (b) Adición de nutrientes .....	35
Figura 13: Recolección de muestras de elución.....	36
Figura 14: Sistema experimental para electrorremediación. ....	37
Figura 15: Partición de la muestra tratada por electrorremediación. ....	38
Figura 16: Masa recuperada de Cobre primer lavado. ....	41
Figura 17: Recuperación de As para ambos lavados.....	42
Figura 18: Masa eluida de cobre. ....	44
Figura 19: Masa eluida de arsénico. ....	44
Figura 20: pH del eluido sistema biorremediado. ....	45
Figura 21: pH de la muestra de suelo tratada a través de la celda para t=16h. ....	48
Figura 22: Perfil de concentración de cobre en la muestra de suelo tratada en la celda t=16h.....	48
Figura 23: Perfil de concentración de arsénico en la muestra de suelo tratada en la celda t=16h. ....	49
Figura 24: pH de la muestra de suelo tratada a través de la celda para t=24h. ....	50
Figura 25: Perfil concentración cobre en la muestra de suelo tratada en la celda t=24h. ....	50
Figura 26: Perfil de concentración arsénico de la muestra de suelo tratada en la celda t=24h.....	51

## 1. INTRODUCCIÓN

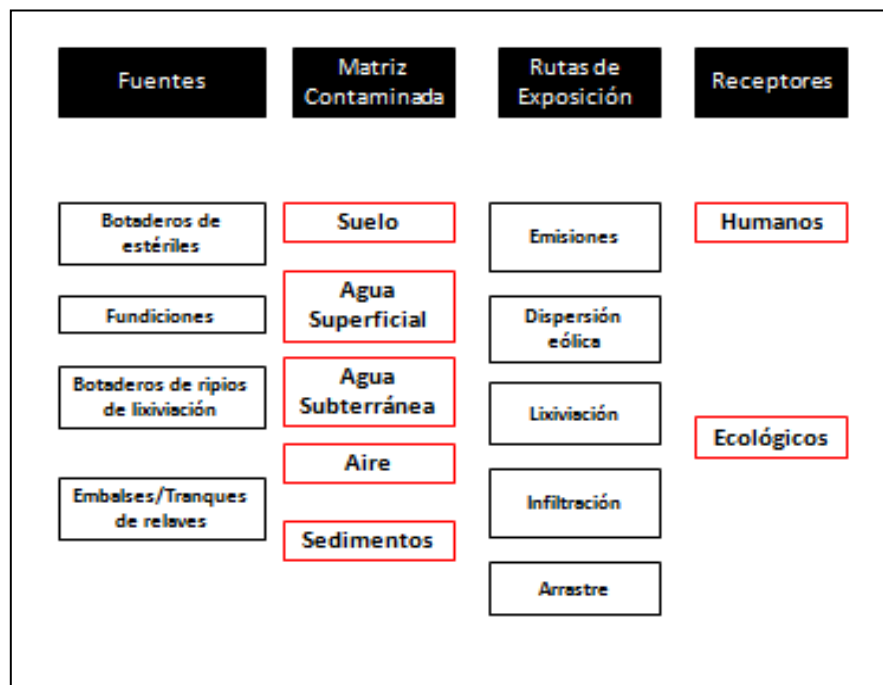
### 1.1 PROBLEMÁTICA

El suelo es un recurso natural que está compuesto por cinco componentes principales: minerales, aire, agua, materia orgánica y organismos vivos. Además cumple la importante función del soporte mecánico y fuente de nutrientes para el crecimiento de plantas y microorganismos. La degradación o contaminación del suelo afecta las características físicas, químicas y biológicas de éste, repercutiendo en su capacidad productiva, por lo que las interacciones antropogénicas con el suelo resultan ser fuentes de esta degradación (Mallea, M. I., 2010).

En Chile existen varias actividades económicas que poseen potencial de contaminar el suelo, tales como la actividad minera, actividad forestal, actividad petrolera de refinación, u otras actividades industriales entre las que se presentan disposición incontrolada de residuos, transporte de sustancias peligrosas y la actividad agrícola. En especial la actividad minera, uno de los pilares más importantes de la economía chilena, tiene un alto potencial de producir impactos ambientales de diferente índole, entre ellos la contaminación del suelo. Estos impactos se deben principalmente a la gran cantidad de residuos generados tanto en los procesos de extracción del mineral como en la etapa de procesamiento. Esta última se resume en los procesos hidrometalúrgicos y los pirometalúrgicos. Uno de los grupos de contaminantes generado por estos procesos son los metales, los cuales se pueden dispersar mediante un medio líquido, como sucede en la lixiviación de residuos mineros, dispuestos en botaderos o tranques. También por vía aérea, mediante emisiones atmosféricas de fundiciones y de material particulado proveniente de las distintas operaciones mineras y los tranques de relaves (Almendras, M., 2008).

Otro aspecto a considerar es que se ha generado una problemática relacionada con los “pasivos ambientales mineros” (PAM), que corresponde a todas las faenas mineras abandonadas, incluyendo sus residuos, y que constituyen un factor de riesgo para la seguridad y salud de las personas que viven en zonas mineras.

A continuación se muestra un diagrama del modelo conceptual para la contaminación por metales pesados en la minería:



**Figura 1:** Modelo conceptual para la contaminación por metales.

En este contexto los metales están presentes en altas concentraciones en los residuos mineros, siendo los más comunes cobre, hierro, zinc, arsénico (metaloide), cadmio y plomo, principalmente. Algunos de estos elementos pueden constituir un riesgo para los receptores señalados, debido a sus características toxicológicas sobre un límite establecido. Además de lo anterior, el principal problema de este tipo de contaminantes es que no son degradables, por lo que se produce una acumulación de éstos en las distintas matrices ambientales.

El suelo actúa como receptor, tal como se menciona en la Figura 1, además de ser una posible ruta de dispersión de los metales pesados. En la caracterización de los suelos impactados por metales pesados una característica importante a considerar es la biodisponibilidad que presentan los metales en el suelo, que se refiere a si los metales están en una especiación en la cual puedan ser captados (ingerido o absorbido) por un organismo presente en el ambiente.

A nivel país existen diferentes iniciativas para la gestión de sitios contaminados, abarcando desde la elaboración de catastros, el desarrollo de estudios de riesgos ambientales, hasta el desarrollo de planes de remediación. Los catastros permiten por ejemplo obtener un diagnóstico ambiental de la situación de contaminación a nivel regional o país, con la finalidad de controlar la calidad ambiental. Es así que el Servicio Nacional de Geología y Minería SERNAGEOMIN desarrolló en el año 2007 un catastro de faenas mineras abandonadas y paralizadas el cual fue actualizado en el año 2010,

haciendo un registro sistemático de las faenas e incorporando una evaluación preliminar del riesgo asociado. A parte de evaluar preliminarmente el riesgo de la vida y salud humana por razones de seguridad, también se evaluó el riesgo provocado por los contaminantes, el cual se debió principalmente a emisiones de polvo fugitivo y el colapso de residuos masivos como relaves y botaderos (SERNAGEOMIN, 2007). A su vez el Ministerio de Medio Ambiente está trabajando actualmente en la elaboración de un listado nacional de sitios con potencial presencia de contaminantes. En el caso de la actividad forestal, también se levantó un catastro en el año 2009, el cual a partir de diversas fuentes identificó 93 aserraderos que utilizaron pentaclorofenol en su ciclo productivo en el pasado, contaminante restringido por su toxicidad, sobre todo a altas temperaturas. El catastro contempló aserraderos entre la región del Maule y Los Lagos, y se constataron medidas de seguridad insuficientes, la falta de un registro oficial del uso de pentaclorofenol y de la existencia de esta sustancia en bodegas. Además se detectaron muestras que arrojaron la presencia de fenoles en suelo y agua y sitios donde se dio un mal manejo de este compuesto. En el catastro se menciona también la necesidad de realizar un análisis más detallado de la real magnitud de la presencia de este contaminante, de tal manera de estimar mejor el riesgo asociado y ver la factibilidad de un plan de intervención (CONAMA, 2009).

Dada la problemática anterior, el objetivo de este trabajo de memoria de título es poder contar con estrategias que permitan disminuir los efectos negativos de los contaminantes en el suelo y aguas subterráneas, de tal manera que el suelo remediado tenga la posibilidad de ser reutilizado dependiendo su uso, centrándose en la problemática de los metales presentes en el suelo y la aplicabilidad de técnicas de remediación.

## **1.2 OBJETIVOS**

### **1.2.1 General**

Análisis y Comparación de tecnologías de remediación de suelos contaminados con metales.

### **1.2.2 Específicos**

- Diseño e implementación de un sistema de estudio de tecnologías de remediación a escala de laboratorio.
- Desarrollo de pruebas de remediación con muestras de suelo del área de Puchuncaví.
- Evaluación preliminar de la eficiencia de remediación de las tres tecnologías utilizadas.



### 1.3 ALCANCES

El tema de este trabajo de Memoria de Título fue propuesto por Fundación Chile, empresa de carácter público-privada enfocada en proyectos de innovación orientados tanto a la industria y al sector público.

El trabajo que a continuación se presenta se enmarca en el proyecto INNOVA Chile de CORFO titulado “Desarrollo de Herramientas y Estándares de Calidad Ambiental para la Identificación, Confirmación y Control de Sitios Contaminados: Aplicación Piloto en la Región de Magallanes, Sector Hidrocarburos”.

El objetivo de este proyecto es entregar herramientas para agilizar, estandarizar y mejorar el proceso de toma de decisiones con respecto a la recuperación y saneamiento de sitios contaminados tanto de las autoridades ambientales como privados.

El Proyecto involucra la participación de varias entidades: Ministerio de Medio Ambiente como entidad mandante y oferente, Fundación Chile como desarrollador, Universidad de Magallanes como co-desarrollador y la SEREMI del Medio Ambiente de la región de Magallanes y ENAP Magallanes como interesados.

Este proyecto consta de varias etapas, desde el diseño de metodologías para la identificación y evaluación de sitios contaminados en el año 2010 hasta la transferencia y difusión de los resultados generados, la cual se está realizando en el presente año.

Los productos desarrollados están dirigidos principalmente al sector público, contemplan la realización de pruebas piloto, las cuales en primera instancia estarían aplicadas en remediar suelos contaminados con hidrocarburos, pero que posteriormente se han orientado a la contaminación por metales, dado que en nuestro país se presenta este tipo de contaminación, dada principalmente por la gran actividad minera.

## **2 ANTECEDENTES**

### **2.1 CONTAMINACIÓN DE SUELOS POR METALES PESADOS**

Como se ha mencionado el suelo es un recurso muy importante tanto a nivel rural como urbano. En las últimas décadas, a nivel global, el suelo se ha ido deteriorando, especialmente en los lugares en que las actividades económicas se hacen importantes, abusando del medio ambiente y también degradando y contaminando este recurso natural con metales pesados (Prasad, 2008).

Entre las actividades que son fuentes de contaminación por metales pesados se encuentran: la minería, la agricultura, uso de combustibles fósiles, la industria electrónica, la industria química, lugares de deposición de basura. (Alloway, 1995). Algunas de ellas se describen a continuación:

#### **2.1.1 Minería**

En países como Chile, donde la actividad económica minera es fundamental, esta produce un importante impacto ambiental debido a las múltiples fuentes de contaminación que presenta esta actividad. Algunas de éstas son los acopios de mineral estéril, botaderos, tranques de relaves. Estos residuos mineros al fragmentarse por el proceso de meteorización liberan iones metálicos al medio (Alloway, 1995).

En Chile, gran parte de las sustancias químicas que contaminan provienen de las actividades mineras e industriales. Los suelos se contaminan tanto por los RILES que se vierten sin un manejo adecuado desde las industrias, así como también por sedimentación de emisiones atmosféricas de material particulado que contiene metales pesados. De hecho, en un estudio del estado del medio ambiente de Chile realizado en 2002 por la CONAMA, se estimaba que la superficie afectada por emisiones derivadas de actividades mineras industriales al año 1999 superaba las 60.000 hectáreas, siendo unas de las localidades más afectadas la comuna de Puchuncaví, ubicada en la quinta región.

En este sector se concentran distintas actividades industriales entre las cuales se encuentra La Fundición Ventanas creada en el año 1960, antiguamente de ENAMI, hoy propiedad de CODELCO, la cual por muchos años fue el sustento económico de la región, pero a su vez era una fuente de contaminación importante con emisiones atmosféricas de anhídrido sulfuroso (SO<sub>2</sub>), arsénico (As) y otros metales como cobre, cadmio, plomo y zinc, los que se han ido acumulando a través de los años, llegando a niveles tóxicos (Chamy, 2003).

### 2.1.2 Agricultura

Para el caso de la agricultura se tienen varias fuentes que contienen metales pesados. Los fertilizantes y pesticidas que usualmente son usados en este tipo de actividades contienen cantidades no despreciables de Cu, As, Co, Cr, Mo, Sr, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Zn, Cd, Pb, Hg, Br y Sc (El-Bahi et al., 2004). Además otros compuestos utilizados como fertilizantes tales como el estiércol, purines, compost y lodos de aguas residuales poseen metales tales como el Cu, Cd, Pb y Zn (Instituto Salud Pública y Medio Ambiente de Holanda, 1992).

Finalmente en la agricultura es común el uso de guano animal como fertilizantes. El guano de cerdo, bovino y pollo posee metales pesados en su composición, por ejemplo Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn y Hg (Eurich-Menden *et al.*, 1996).

### 2.1.3 Otros

Existen otras actividades que tienen potencial para contaminar los suelos. Industrias como la textil, de curtiembre, petroquímica y hasta productos farmacéuticos, poseen una muy variada composición. Parte de su contenido de metales como Cr, Pb y Zn y compuestos orgánicos tóxicos son peligrosos si se aplican en el suelo (M.E. Summer, 2000).

## 2.2 TOXICOLOGÍA DE METALES SELECCIONADOS

En general los metales son elementos que se pueden encontrar en gran porcentaje en la corteza terrestre, algunos de éstos, presentan alto peso atómico, denominados “metales pesados” que se caracterizan por que algunos de éstos a bajas concentraciones pueden afectar a los organismos vivos.

Un problema asociado a los metales es que no son degradables de manera química o biológica y por lo tanto su concentración persiste por un largo período luego de que son introducidos en el suelo (D.C. Adriano, 2003 y Kirpichtchikova *et al.*, 2006).

Otro concepto asociado a la toxicología de los metales es la especiación y la biodisponibilidad de éstos en el suelo. La biodisponibilidad se refiere a si los metales están en una especiación en la cual puedan ser captados (ingerido o absorbido) por un organismo presente en el ambiente, como por ejemplo las plantas (Almendras, M., 2008). Por lo tanto según la forma química y el estado de oxidación que adopte el metal, se tendrá una solubilidad y movilidad específica de éste, lo que determinará su

biodisponibilidad. Así la concentración de metales en el suelo no es necesariamente la misma concentración biodisponible del metal. (Silveira *et al.*, 2003).

En el marco del proyecto mencionado anteriormente, los metales seleccionados para realizar los experimentos de remediación son el Arsénico y el Cobre. A continuación se presentan los perfiles toxicológicos de éstos metales:

### **2.2.1 Perfil toxicológico del arsénico (As)**

El arsénico es un metaloide presente como compuestos inorgánicos (arsenitos y arseniatos), compuestos orgánicos (compuestos metilados, arsenolípidos, arsenoazúcars). Se encuentra en la naturaleza principalmente en minerales sulfurosos, siendo la arsenopirita (FeAsS) la forma más abundante. El efecto más característico de la exposición prolongada a arsénico inorgánico es un cuadro de alteraciones de la piel tales como la hiper-pigmentación y queratosis. Estas incluyen un oscurecimiento de la piel y la aparición de pequeños callos o verrugas en la palma de las manos, la planta de los pies y el torso, a menudo asociados con alteraciones en los vasos sanguíneos de la piel. Un número pequeño de callos puede en el largo plazo transformarse en cáncer de piel. La exposición más prolongada a niveles más bajos puede producir efectos en la piel y también desórdenes circulatorios y de los nervios periféricos. Si la piel entra en contacto directo con compuestos inorgánicos de arsénico, esta puede sufrir irritación, enrojecimiento e hinchazón. La ingestión de arsénico en agua o en alimento y la exposición a emisiones atmosféricas de compuestos de arsénico produce cáncer pulmonar y cáncer de vejiga. El arsénico presenta generalmente una mayor toxicidad en su estado de oxidación +3 que en el estado de oxidación +5.

### **2.2.2 Perfil toxicológico del cobre (Cu)**

El cobre es un metal maleable y dúctil, esencial en el metabolismo humano. Se encuentra principalmente en minerales en forma de sulfuros y de óxidos. La ingestión de sulfato de cobre en altas cantidades (gramos) produce náuseas, vómitos, calambres estomacales, diarrea, sudoración, hemólisis intravascular y posible falla renal; en raras ocasiones convulsiones, coma y muerte. La ingestión intencional de niveles altos de cobre puede producir daño del hígado y los riñones y puede causar la muerte. La ingestión de agua en contacto con recipientes de cobre puede producir irritación del tracto gastrointestinal. La inhalación de polvos, humos o nieblas de sales de Cu puede causar congestión nasal y de las mucosas y ulceración con perforación del tabique nasal. Los efectos tóxicos tras exposición a largo plazo (intoxicación crónica) sólo parecen existir en personas que padecen la enfermedad de Wilson (heredada

genéticamente) manifestando en casos de intoxicación lesiones en el hígado, riñones, sistema nervioso central, huesos y ojos. La exposición prolongada a polvos de cobre puede irritar la nariz, la boca, los ojos y causar dolores de cabeza, mareo, náusea y diarrea.

### 2.3 NORMATIVA ACTUAL

Chile no posee normas de calidad de suelos, pero en ausencia de normas propias, se cuenta con normas internacionales. A continuación se muestran una serie de valores de referencia y normas adoptadas en algunos países para algunos metales. Cabe señalar que los valores indicados en las tablas se determinan a partir de parámetros tales como el tipo de ingesta, tiempo de exposición, frecuencia y efectos producidos (US-EPA).

**Tabla 1:** Valores de Referencia para As, Pb y Cd en (mg/kg).

Elemento	Holanda	US EPA (*)	Suecia		Canadá
			(**)	(***)	
<b>Arsénico</b>	76	0.4	10	25	12
<b>Plomo</b>	530	400	50	400	140
<b>Cadmio</b>	13	78	0.5	15	10
(*) Valores considerados para la ingestión, Norma EPA SSLs (Soil Screening Levels for Human Health Protection).					
(**) Valores para suelos en sitios sensibles/vulnerables.					
(***) Valores para suelos en sitios menos sensibles.					

En la Tabla 1, se muestran las concentraciones de referencia de arsénico, plomo y cadmio en suelos, consideradas tóxicas.

**Tabla 2:** Rangos considerados tóxicos (Kabata Pendias, 2001).

Elemento	Rango normal en suelos (mg/kg)	Concentración crítica en suelos (mg/kg) (*)
Arsénico	0.01-8	20-50
Plomo	2-300	100-400
Cadmio	0.01-2	3-8
Níquel	2-750	100
Cobre	2-250	60-125
Zinc	1-900	70-400
(*) Rango de valores sobre los cuales se considera que podrían haber efectos tóxicos		

La Tabla 2, presenta tanto el rango normal y las concentraciones críticas de algunos metales en el suelo, consideradas tóxicas para el ser humano.

También se tiene la norma oficial mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y vanadio. En la Tabla 3 se muestran los valores de referencia según el uso del suelo establecidos por esta norma:

**Tabla 3:** Concentraciones de referencia totales de la Norma oficial mexicana.

<b>Contaminante</b>	<b>Uso agrícola/residencial/comercial (mg/kg)</b>	<b>Uso industrial (mg/kg)</b>
<b>Arsénico</b>	22	260
<b>Bario</b>	5400	67000
<b>Berilio</b>	150	1900
<b>Cadmio</b>	37	450
<b>Cromo Hexavalente</b>	280	510
<b>Mercurio</b>	23	310
<b>Níquel</b>	1600	20000
<b>Plata</b>	390	5100
<b>Plomo</b>	400	800
<b>Selenio</b>	390	5100
<b>Talio</b>	5,2	67
<b>Vanadio</b>	78	10000
<b>Nota:</b>		
<p>a. En caso de que se presenten diversos usos del suelo, debe considerarse el uso que predomine.</p> <p>b. Cuando en los programas de ordenamiento ecológico y de desarrollo urbano no estén establecidos los usos del suelo, se usará el valor residencial.</p>		

La BLM (Bureau of Land Management), estableció un criterio para el riesgo humano para la contaminación por metales. Los valores determinados para cada metal y cada interacción se presentan en la Tabla 4.

**Tabla 4:** Criterio de la BLM para distintos usos del suelo.

<b>Medio: Suelo (mg/kg)</b>	<b>Residencial</b>	<b>Camping</b>	<b>Conductores de todo terreno</b>	<b>Trabajador</b>
<b>Antimonio</b>	3	50	750	100
<b>Arsénico</b>	1	20	300	12
<b>Cadmio</b>	3	70	950	100
<b>Cobre</b>	250	5000	70000	7400
<b>Plomo</b>	400	1000	1000	2000
<b>Manganeso</b>	960	19000	250000	28000
<b>Mercurio</b>	2	40	550	60
<b>Níquel</b>	135	2700	38000	4000
<b>Selenio</b>	35	700	9600	1000
<b>Plata</b>	35	700	9600	1000
<b>Zinc</b>	2000	40000	550000	60000

La única normativa promulgada en Chile, en la cual se menciona la concentración de metales en el suelo, tiene relación con la regulación de los lodos provenientes de aguas residuales de tratamiento de agua servidas. A continuación se muestra la tabla de concentraciones máximas en lodos para aplicación al suelo:

**Tabla 5:** Concentraciones máximas en lodos de aplicación al suelo (Biblioteca Congreso Nacional, 2009).

<b>Metal</b>	<b>Concentración máxima en mg/kg suelo (en base materia seca)</b>	
	<b>Suelos que cumplen con los requisitos establecido</b>	<b>Suelos degradados que cumplen con requisitos establecidos</b>
<b>Arsénico</b>	20	40
<b>Cadmio</b>	8	40
<b>Cobre</b>	1000	1200
<b>Mercurio</b>	10	20
<b>Níquel</b>	80	420
<b>Plomo</b>	300	400
<b>Selenio</b>	50	100
<b>Zinc</b>	2000	2800

A suelos de uso agrícola sólo se podrán aplicar lodos de clase A (aptos para el uso agrícola sin restricciones sanitarias) y clase B (aptos para el uso agrícola, con restricciones de tipo y localización de los suelos o cultivos), estos lodos deben provenir de plantas de tratamiento que cuentan con proyecto aprobado por la autoridad sanitaria.

## 2.4 SITUACIÓN NACIONAL E INTERNACIONAL

En Europa existen alrededor de 3,5 millones de sitios contaminados, por lo que tener regulaciones tanto a nivel local, nacional y europeo se hacen importantes. La mayoría de los países europeos poseen un marco regulatorio a nivel nacional, contando con leyes generales, regulaciones específicas de sitios contaminados, regulaciones de desechos. Algunos de los países de esta región también han desarrollado regulaciones muy estructuradas y activas, algunos de ellos son Austria, Finlandia, Suecia, España, Holanda, Bélgica, Alemania y Dinamarca (Pérez, 2012).

Otra forma de observar el desarrollo de países extranjeros es a través del desarrollo de patentes. Según Prasad, 2008 en el área de remediación los avances más significativos se han desarrollado entre los años 1990 y 2004, realizando iguales esfuerzos tanto en el área de tratamiento químico, térmico, métodos biológicos y extracción a través de lavado o lixiviación. Las empresas que más patentaron en ese período en el área de remediación de suelos fueron Zeneca Corp de Canadá (117 patentes), Shell Oil Co de Estados Unidos (35 patentes) y Canon KK de Japón (30 patentes).

Observando la situación nacional, en Chile la ley 19.300 de “Bases generales del medio ambiente”, menciona textualmente en su artículo 39 que “la ley velará porque el uso del suelo se haga en forma racional, a fin de evitar su pérdida y degradación”. A pesar de esto, no existe ningún tipo de regulación del uso de este recurso natural, en cuanto a conservación y remediación, en caso que su deterioro amerite una estrategia de recuperación.

Los proyectos de remediación en Chile se rigen a través del Sistema de Evaluación de Impacto Ambiental, el cual utiliza una norma de referencia, dado que en Chile no existe normativa de calidad de suelos ni tampoco una norma que fije el procedimiento y los valores de remediación. Por esto, en nuestro país el método de remediación utilizado se basa en la excavación, retiro y reposición de la tierra donde se encuentran puntos con concentraciones altas de metales.

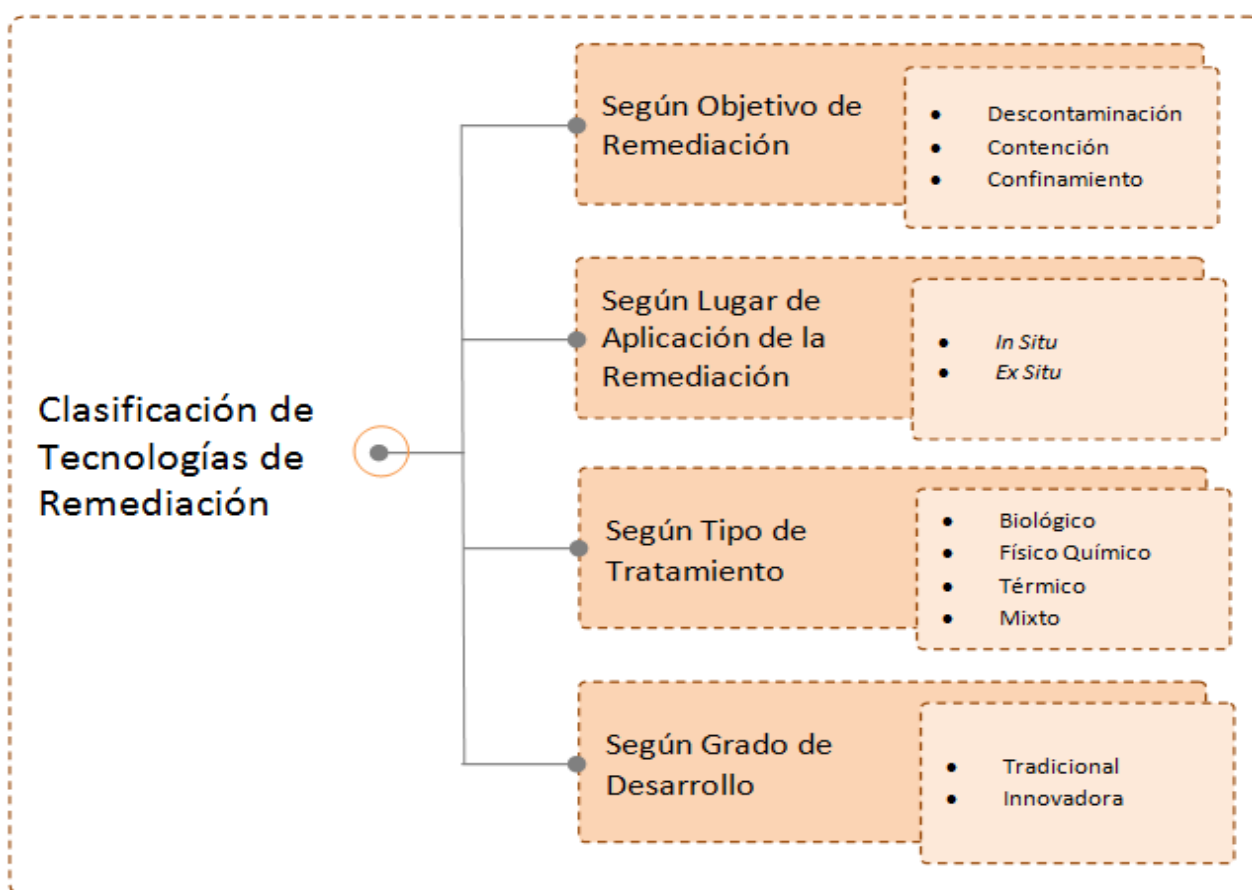
En el ámbito de la investigación se ha estado realizando estudios de algunas tecnologías de remediación tales como las fitorremediación, electrorremediación y biorremediación.



## 2.5 DESCRIPCIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS DE REMEDIACIÓN DE SUELOS

En términos generales las tecnologías de remediación de suelos y/o aguas subterráneas abarcan todas aquellas operaciones que tienen por objetivo reducir la toxicidad, movilidad o concentración del contaminante presente en el medio, mediante la alteración de la composición de la sustancia peligrosa o del medio, a través de acciones químicas, físicas o biológicas. La elección de cada tecnología depende de las características del suelo y del contaminante, de la eficacia esperada y por supuesto de la factibilidad técnico-económica y el tiempo requerido para su ejecución.

Existe una gran variedad de tecnologías de remediación, las cuales se pueden clasificar bajo distintos criterios: objetivo de la remediación, lugar en que se aplica el proceso de remediación y tipo de tratamiento utilizado. Además de los criterios anteriores, también pueden clasificarse en base al grado de desarrollo técnico en el que se encuentran (Fundación Chile, 2012). A continuación se muestra una tabla resumen para la clasificación de las tecnologías de remediación:



**Figura 2:** Clasificación de las tecnologías de remediación.

Según el objetivo de remediación, las técnicas de descontaminación se enfocan en la disminución o eliminación de la concentración de los contaminantes del medio, las técnicas de contención son las que aíslan los contaminantes del medio sin tener que actuar en él, y las técnicas de confinamiento alteran las condiciones fisicoquímicas del medio consiguiendo la reducción de la movilidad de los contaminantes.

Si se considera el lugar de aplicación, las técnicas *In Situ* son las que se aplican directamente en el sitio contaminado y las técnicas *Ex Situ* son aquellas en que se requiere de la extracción del medio contaminado para poder ser tratado.

Si las tecnologías de remediación se clasifican según el tipo de tratamiento, los tratamientos biológicos usan la actividad metabólica natural de ciertos microorganismos para degradar, transformar o remover los contaminantes, los tratamientos fisicoquímicos logran la separación, contención o destrucción de contaminantes en el medio aprovechando las propiedades físicas y químicas de ellos y los tratamientos térmicos utilizan altas temperaturas para descomponer, volatilizar o fundir los contaminantes.

Finalmente si se clasifica según el grado de desarrollo, las tecnologías tradicionales se refieren a las que son comúnmente usadas a gran escala y cuyos costos y accesos son relativamente fáciles. Las tecnologías innovadoras involucran a las que se encuentran recientemente propuestas o en etapas de investigación.

Por ejemplo, al basarse en el criterio del tipo de tratamiento utilizado, las diversas tecnologías de remediación se pueden agrupar como sigue:



**Figura 3:** Principales Tecnologías de Remediación aplicada en suelos clasificadas según el tipo de tratamiento.

A partir de la estrategia de remediación que se describirá más adelante y los lineamientos del proyecto señalados en el alcance del proyecto se escogieron las tecnologías de lavado de suelos, bioestabilización y electrorremediación. Sus fundamentos teóricos principales se describen a continuación:

### 2.5.1 Lavado de suelos

El lavado de suelos es una tecnología de remediación de descontaminación, *Ex Situ* y de tratamiento fisicoquímico.

Esta tecnología consiste básicamente en la desorción o solubilización de los metales para transferirlos desde el suelo a una solución acuosa, usando algún agente químico (ácidos, bases, surfactantes, agentes quelantes, sales, o agente redox). (Dermont, G. *et al.*, 2008). Estos agentes pueden tener acción por medio de la lixiviación, en la cual los metales son disueltos, convirtiendo los compuestos metálicos en formas que son más solubles, o también cambiando las condiciones química del medio.

La eficiencia de remoción de los metales en esta tecnología depende de varios factores, tales como las características físicas y química del suelo, es decir, su textura, su capacidad de intercambio catiónico, su capacidad buffer, y su contenido de materia orgánica. Otros factores relevantes son las características de la contaminación del

suelo, que se refiere al tipo, concentración, fraccionamiento y especiación de los metales presentes. Finalmente también es importante considerar las características del agente extractante y las condiciones del proceso (pH de la solución, tiempo de residencia, número de pasos, modo de agregar el extractante, razón sólido/líquido).

En la tecnología del lavado de suelo se pueden utilizar una gran variedad de extractantes químicos, cuya elección, entre otros, depende del tipo de contaminante objetivo. Para el caso del cobre, se tiene que el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) ha reportado buenos resultados de extracción (Dermont *et al.*, 2008). Para el caso del arsénico se utilizará ácido sulfúrico y ácido fosfórico, algunos autores como Ko *et al.* del 2005 y Moutsatsou *et al.* en 2006, han obtenido buenos resultados con estos compuestos. Por ejemplo para los estudios realizados por Moutsatsou *et al.* en 2006, se obtuvo una eficiencia de remoción de 41% de cobre usando EDTA y 80% de remoción de arsénico usando  $H_2SO_4$ . En ese caso se usó una razón sólido/líquido=30 g/L, un tiempo de lavado de 1 hora.

Esta técnica posee algunas ventajas que cabe destacar. Por ejemplo, permite tratar una amplia variedad de contaminantes, tales como: compuestos orgánicos, semivolátiles, hidrocarburos, cianuros y por supuesto, metales. Es eficiente en la extracción de compuestos inorgánicos como el arsénico. Otra ventaja que se puede mencionar es que esta tecnología permite tratar formas absorbidas de los metales y que puede ser aplicada *On Site* (realizada en el mismo lugar, pero extrayendo el suelo contaminado del terreno) (Fundación Chile, 2012).

### 2.5.2 Electrorremediación

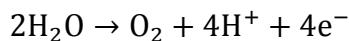
Esta técnica es del tipo de descontaminación, generalmente aplicada *In Situ* y de tratamiento fisicoquímico.

La remediación electrocinética es un método para descontaminar suelos que contienen metales pesados y compuestos polares orgánicos mediante el paso de una corriente directa a través del suelo (Elsayed-Ali *et al.*, 2011)

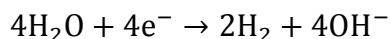
La remediación electrocinética se basa en tres principios: la electro migración, que es el transporte de iones metálicos por la atracción del electrodo cargado negativamente; la electroósmosis, que es el movimiento de moléculas de agua desde el ánodo al cátodo durante la electrólisis y la electroforesis, que es el movimiento de partículas cargadas bajo una corriente eléctrica (Elsayed-Ali *et al.*, 2011).

El mecanismo básico que envuelve la remediación electrocinética de suelos contaminados con metales es la oxidación en el ánodo y la reducción en el cátodo. La

oxidación de agua en el ánodo resulta en la formación de  $H^+$ , los cuales migran al cátodo:



En el cátodo, la reducción de agua resulta en la formación de iones hidróxido, los cuales migran al ánodo:



Los iones  $H^+$  se mueven mucho más rápidamente que los iones  $OH^-$ . Por lo tanto, como los iones  $OH^-$  creados en el cátodo se mueven hacia el ánodo, y encuentran el frente ácido creado por los iones  $H^+$ , resultando en la precipitación de óxidos metálicos cerca del cátodo.

La adición de un ácido al suelo neutraliza algunos de los iones  $OH^-$  formados en el cátodo. La neutralización de los iones  $OH^-$  podría ayudar en el transporte efectivo de iones metálicos al cátodo minimizando la cantidad del precipitado.

Los metales más comúnmente tratados con esta tecnología son Cd, Cu, Pb, Zn, Co, Cr y As. En general los experimentos pueden tomar 1 y 10 días de tratamiento, y se ha encontrado que en general la dirección y extensión de la migración de los contaminantes y su remoción depende de la polaridad del contaminante, el tipo de suelo y de la duración del tratamiento.

Las corrientes utilizadas en este método son bajas (del orden de  $mA/cm^2$  de sección transversal) y un bajo gradiente de potencial (del orden de 1,0 V/cm de distancia entre electrodos) en el que los electrodos son introducidos en el suelo. Los contaminantes son extraídos por métodos tales como electroplating, adsorción sobre el electrodo, precipitación en el electrodo, bombeando agua cerca del electrodo o con columnas de intercambio iónico (Al-Hamdan, A. y Reddy, K, 2008).

### 2.5.3 Bioestabilización con bacterias sulfato-reductoras

La bioestabilización es una tecnología de descontaminación, *In Situ* y de tratamiento biológico.

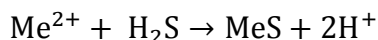
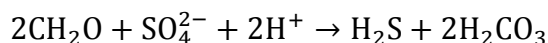
Esta tecnología consiste en la inmovilización o transformación de los metales en forma indirecta, mediante mecanismos biológicos de los microorganismos, de tal manera que no estén biodisponibles (absorbibles por organismos vivos). (Almendras, M., 2008).

Las bacterias con actividad sulfato reductora debido a su metabolismo pueden producir ácido sulfhídrico. Este ácido al encontrarse en un medio con metales pesados que

estén solubles, pueden reaccionar obteniéndose compuestos sulfurados estables (presentan baja solubilidad).

Para poder realizar biorremediación en forma exitosa en un suelo contaminado, se requiere recolectar un consorcio de microorganismos presentes en la muestra de suelo de forma nativa, para luego evaluar su acción de inmovilización de metales pesados en el suelo.

El mecanismo que utilizan las bacterias sulfatoreductoras para inmovilizar los metales pesados ocurre en condiciones anaerobias estrictas. La precipitación se realiza cuando los microorganismos producen ácido sulfhídrico que reacciona con los iones metálicos produciendo compuestos de baja solubilidad, de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



Algunas características de las bacterias sulfatoreductoras se muestran a continuación:

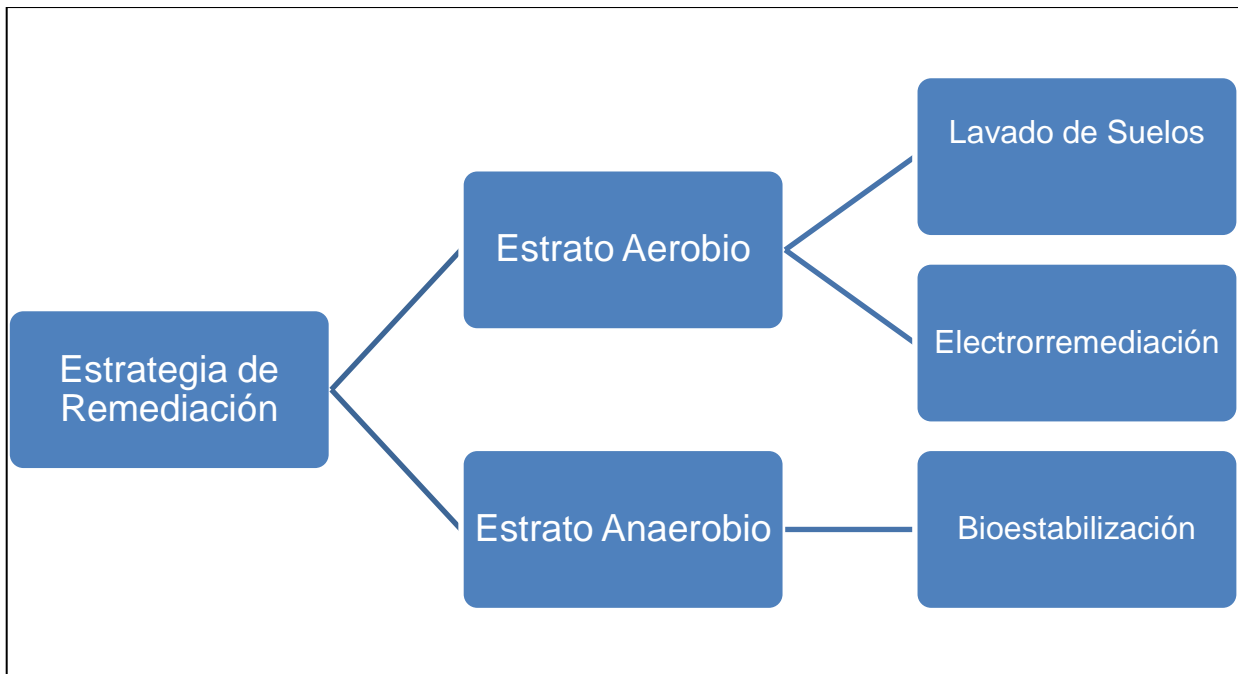
- Utilizan el ión sulfato como receptor final de electrones
- Son anaerobias estrictas
- Son mesófilas, rango de 25-35°C
- Crecen en un rango de pH de 6 a 8
- Utilizan compuestos orgánicos o hidrógeno como donadores de electrones

## 2.6 ESTRATEGIA DE REMEDIACIÓN

Como ya se ha mencionado existen varias tecnologías de remediación, las cuales se pueden clasificar bajo distintos criterios. En el presente informe, el suelo a tratar ha sido expuesto a los metales por bastante tiempo, por lo que se espera que estén presentes metales tanto en su estrato superficial, como los estratos ubicados a mayor profundidad. Lo anterior permite enfocar las pruebas de remediación mediante una estrategia que apunte al tratamiento de los dos estratos nombrados anteriormente.

Para el caso del estrato superficial, el cual puede tener una mayor presencia de metales, sobre todo en los primeros 10 cm, se seleccionaron dos tecnologías de remediación: El lavado de suelos, por su gran versatilidad de elementos y/o compuestos a tratar, eficiente en la extracción de compuestos inorgánicos y que también permite obtener en algunos casos el suelo remediado con un bajo contenido de contaminantes. La electrorremediación, la cual utiliza corrientes de baja intensidad y aprovecha varios mecanismos de transporte y permite obtener un suelo descontaminado, eliminando definitivamente el problema de contaminación.

A aumentar la profundidad se tiene un estrato anaerobio, en el cual se hace más difícil aplicar las tecnologías anteriormente mencionadas por lo que se presenta como una alternativa conveniente estabilizar los metales de tal manera que no estén “biodisponibles” para la absorción por organismos vivos. A partir de lo anterior se seleccionó la bioestabilización, ya que se puede utilizar microorganismos nativos del suelo y potenciarlos con cultivos adecuados a la especie, logrando una estabilización de metales sin impactar la matriz.



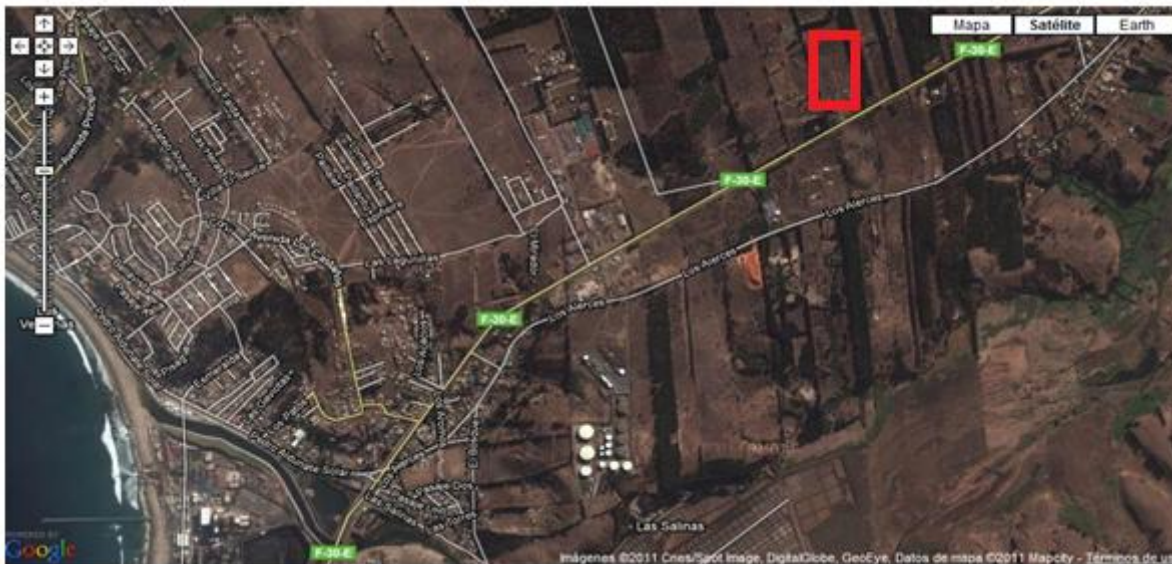
**Figura 4:** Estrategia de remediación.

### 3 METODOLOGÍA

#### 3.1 CARACTERIZACIÓN DEL SUELO

##### 3.1.1 Muestreo

El sitio seleccionado para realizar el muestreo es la comuna de Puchuncaví, este sector se encuentra en la quinta región, el suelo en estudio se señala en la siguiente figura:



**Figura 5:** Sector de muestreo destacado en rojo (Fuente: Google Earth).

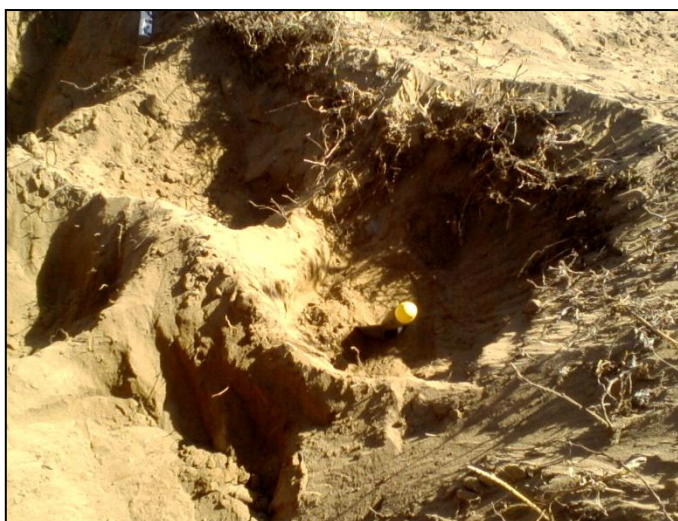
Como ya fue mencionado, la zona de Puchuncaví ha estado expuesta a las emisiones de la Fundición Ventanas por más de 40 años. Un estudio realizado por González e Ite en 1992, muestra que las concentraciones de metales pesados han ido en aumento en esta zona, comparando valores obtenidos para los años 1983 y 1991. Estos resultados se pueden observar en la Tabla 6:



**Tabla 6:** Comparación de los contenidos totales en mg/kg de muestras tomadas entre 0-20 cm comparadas entre 1983 y 1991 (En el caso de As solo se tiene mediciones para 1991).

Punto de muestreo	Cd		Cu		Pb		Zn		As
	1983	1991	1983	1991	1983	1991	1983	1991	1991
<b>A</b>	0,2	3,2	78	695	38	347	68	99	77
<b>B</b>	0,5	4,2	228	1978	46	371	85	167	150
<b>C</b>	-	3,9	-	1097	-	374	-	137	98
<b>D</b>	2	11,9	1214	7921	150	717	98	512	724
<b>E</b>	-	3,1	-	1236	-	371	-	145	74
<b>F</b>	0,2	2,5	162	622	31	62	10	119	32
<b>G</b>	<0,5	2,2	114	334	13	43	55	99	31
<b>H</b>	1	2	96	242	22	40	90	120	18
<b>I</b>	0,2	1,9	150	250	35	39	32	60	32

Con el objeto de obtener muestras de suelo de esta misma zona, se realizaron dos visitas al sitio seleccionado. En la primera realizada el día 28 de Febrero de 2012 se recolectaron muestras para las tecnologías del lavado de suelos y la biorremediación (muestras LS y ER respectivamente), éstas fueron tomadas a una profundidad entre 0-20 cm, procurando sacar previamente las ramas y hojas superficiales.



**Figura 6:** Toma de muestras 0-20 cm de profundidad.

La segunda visita se realizó el día 28 de Marzo de 2012, con el objeto de recolectar la muestra para la técnica de la bioestabilización con microorganismos sulfatoredutores (muestras BE). Esta muestra fue tomada entre 50-80 cm de profundidad, tal como se muestra a continuación:



**Figura 7:** Toma de muestras 50-80 cm profundidad.

### 3.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL SUELO

La biodisponibilidad y los riesgos que pueden presentar los metales presentes en el suelo dependen de varios parámetros, tales como el pH, potencial óxido reducción, humedad, contenido de materia orgánica, además de la concentración de los metales pesados propiamente tal.

Además es importante tener algo de información con respecto a la mineralogía presente en el suelo. Un estudio mineralógico realizado por Almendras M. en 2008 por microscopía óptica muestra que en una muestra obtenida del suelo de la zona de Puchuncaví está compuesto principalmente por los siguientes minerales:

Matriz de silicatos: cuarzo, feldespato, ortoclasa, plagiocasa, kaolín, clorita, ferromagnesianos y epídota.

Además se encontraron algunos minerales traza de Ti, Fe y Cu: magnetita, hematita, limonita, ilmenita, titanomagnetita, calcopirita y calcosina.

A continuación se muestran algunos parámetros fisicoquímicos medidos para las muestras recolectadas en el sitio seleccionado:

**Tabla 7:** Parámetros fisicoquímicos medidos para las muestras recolectadas.

Muestra	Profundidad (cm)	pH	Materia orgánica (%)	Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
LS	0-20	6,26	2,09	--
ER	0-20	6,43	2,12	87
BE	50-80	6,42	1,99	--

El pH de las muestras fue medido por el método de suspensión y determinación potenciométrica (ISO 10390:1994(E)), la materia orgánica se midió a través de la medición de carbono orgánico (Schulte, 1995) y la conductividad por medio del método del electrodo (Sociedad Chilena de la ciencia del suelo).

### **3.3 LAVADO DE SUELOS**

#### **3.3.1 Objetivo**

El objetivo de esta tecnología es la extracción de los metales presentes en el suelo, a través de la desorción y/o solubilización mediante el uso de extractantes químicos.

#### **3.3.2 Diseño e implementación del piloto**

La tecnología del lavado de suelo se ha estudiado ampliamente, sobre todo a escala de laboratorio. En muchos de los estudios realizados se utilizan columnas pequeñas, por ejemplo Hauser *et al.* en 2005 usó columnas de 50 ml en sus estudios de extracción con agentes quelantes. Budianta *et al.* en 2006 por su parte ocupó una columna de 0,2 metros de alto por 50 mm de diámetro para sus estudios de lavado de suelos. Por lo tanto para la realización de esta prueba se propuso utilizar columnas de lavado, pero con dimensiones más grandes, de tal manera hacerlo más representativo.

El sistema de estudio para llevar a cabo el lavado de suelos consiste en una columna de acrílico de 10 cm de diámetro y 90 cm de altura (Figura 8), la cual se rellena en la parte inferior con polipropileno granulado, y luego se empaca con una muestra de aproximadamente 5 kg de suelo. Finalmente en la parte superior de la columna se rellena nuevamente con polipropileno. El uso del propileno granulado tiene como objetivo evitar la generación de caminos preferenciales del extractante utilizado en la columna.



**Figura 8:** Columna para el lavado de suelos.

A la muestra de suelo LS, se le midió el volumen de poro, además de los parámetros medidos anteriormente (pH, materia orgánica y metales totales). El método utilizado fue el método de la imbibición (Anexo B). La importancia de medir el volumen de poro es la referencia para la cantidad de solución a pasar por la columna. El volumen estimado fue de 1,2 L.

Dado que según la literatura expuesta en el capítulo de antecedentes, los ácidos son adecuados para la extracción de arsénico, se realizaron dos experimentos de lavado de suelos: en una columna se realizó un lavado secuencia, agregando EDTA y luego ácido fosfórico. En la otra columna se agregó primero el EDTA y luego se adicionó el ácido sulfúrico. La concentración utilizada de EDTA fue 0,1M y para el caso de los ácidos fosfórico y sulfúrico fue de 0,5M. La idea de realizar dos experimentos de lavado es poder comparar el efecto de los ácidos en la extracción de arsénico y también tener un duplicado experimental de esta tecnología con respecto a la extracción de cobre.

Por lo tanto, en cada columna se agregó primero 2,4 litros de EDTA y luego 1,2 litros del ácido respectivo. A la salida de la columna se recolectó el eluido en volúmenes de 400 ml aproximadamente (Figura 9), a estas soluciones se les midió arsénico y cobre mediante espectroscopia de absorción atómica (EAA).



**Figura 9:** Recolección de muestras de eluido.

Debido al bajo porcentaje de remoción de arsénico con los ácidos en una concentración 0,5M, se realizó un segundo experimento de remediación para mejorar la recuperación de arsénico. En esta oportunidad se aumentó el volumen de extractante y su concentración. La concentración usada de ácido fosfórico y ácido sulfúrico fue de 3M, con un volumen agregado de 8 litros. La recolección de muestras se hizo de manera similar al experimento anterior, sacando cinco muestras para cada columna de aproximadamente 1,5 litros cada una, recuperando un volumen total de 7,5 litros de los 8 agregados.



**Figura 10:** Recolección de muestras para segundo experimento de lavado de suelos.

## **3.4 BIOESTABILIZACIÓN**

### **3.4.1 Objetivos**

Estabilización de metales pesados del suelo mediante el uso de bacterias sulfato reductoras (BSR), las cuales a través de su metabolismo producen ácido sulfhídrico, el cual al estar en contacto con metales pesados solubles, precipita como sulfuros metálicos.

### **3.4.2 Diseño e implementación del piloto**

Para el desarrollo de los experimentos de bioestabilización se requiere un sistema que permita tener las bacterias en condiciones anaerobias y que también se le pueda inyectar el cultivo de células BSR y los nutrientes necesarios para su crecimiento. Por lo tanto se escogió un sistema muy similar al usado por Almendras M. (2008), el cual se describe a continuación.

Este sistema consiste en un cubo de acrílico de 30 cm de arista, el cual esta soportado por una estructura metálica móvil. El cubo posee orificios en la parte superior, los cuales permiten agregar los inóculos (de las BSR) y los nutrientes necesarios (Figura 11). También posee un embudo en la parte inferior para obtener el drenado del interior del cubo. El cubo se rellenó con aproximadamente 40 kg de suelo inalterado. Se prepararon dos cubos de tal manera de poder comparar el sistema remediado con el no remediado (sistema control).





**Figura 11:** Sistema experimental para bioestabilización.

Para realizar la bioestabilización con bacterias sulfato reductoras, se requiere aislar consorcios de este tipo de bacterias. A partir de la muestra de suelos de la zona de Puchuncaví se realizaron cultivos sucesivos. Primero se realizaron tres suspensiones con 10 g de suelo y 15 ml de cultivo (que sirvieron para verificar presencia de BSR). Luego de un mes se traspasaron a tres frascos de 300 ml, tomando un inóculo para un cultivo 10% v/v, obteniendo un total de 900 ml de cultivo. Luego de dos semanas se prepararon tres frascos de un litro al 10% v/v, de tal manera de obtener tres litros de cultivo finales, necesarios para la realización de los experimentos.

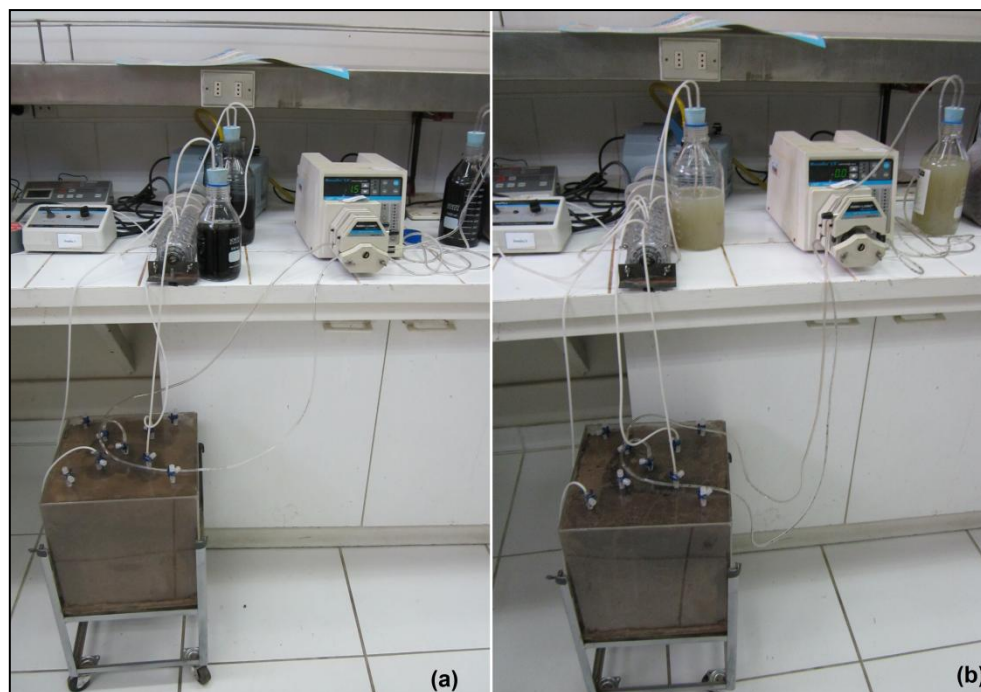
También se debe tener previamente medio cultivo BSR (Postgate), el cual se agrega periódicamente al sistema experimental, de tal manera de contar con los nutrientes necesarios para el desarrollo de las BSR. Se prepararon en total 8 litros de medio, cuya composición se detalla en los anexos.

Para el experimento propiamente tal, primero se prepararon los cubos colocando la muestra de 40 kg de suelo inalterado de la zona de estudio seleccionada. Luego, para el cubo de remediación, se aplicó un inóculo de dos litros de BSR. Lo anterior constituye la bioaumentación de las bacterias que ya estaban presentes en el suelo. Seguido a esto se adicionaron los nutrientes, mediante el medio de cultivo preparado, con un volumen de dos litros.

Después se adicionó nutrientes cada 15 días, agregando dos litros de medio de cultivo cada vez, completando un tiempo de 1,5 meses a partir de la primera aplicación de

inóculo y nutrientes. Los volúmenes de inóculo y nutrientes que se agregaron al cubo de remediación fueron distribuidos durante el período mencionado de tal manera que no superen el volumen de poro del cubo (8 litros).

Para el cubo de sistema control no se adicionaron inóculo ni nutrientes, para tener condiciones naturales en este sistema.



**Figura 12:** (a) Bioaumentación (b) Adición de nutrientes

Para poder cuantificar la eficiencia de la bioestabilización de los metales por efecto de las bacterias BSR, se adicionó agua acidificada con  $H_2SO_4$ , a distintos pH con el objetivo de determinar el pH al cual los metales que están estables empezarían a movilizarse. Se recolectaron muestras a la salida del sistema de estudio, registrando el volumen de eluido, el pH y el potencial redox. Posteriormente las muestras se enviaron a un laboratorio certificado para la medición de cobre y arsénico totales, mediante espectroscopia de absorción atómica. Lo anterior se realizó con el sistema de remediación y con el sistema control.





**Figura 13:** Recolección de muestras de elución.

## 3.5 ELECTROREMEDIACIÓN

### 3.5.1 Objetivos

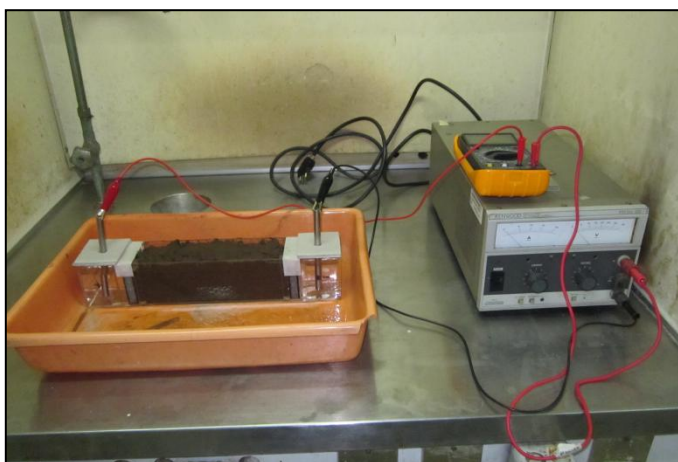
Extraer metales pesados del suelo mediante el paso de una corriente directa a través del suelo, basada en los tres mecanismos descritos. En este caso la realización de esta técnica se enfocará a la remoción de As y Cu.

### 3.5.2 Diseño e implementación del sistema experimental

En el caso de esta tecnología se tiene un amplio estudio a escala de laboratorio. En nuestro país por ejemplo se tienen trabajos enfocados en los principios teóricos y las variables principales involucradas en el proceso. Por ejemplo Hansen H. ha realizado varios estudios acerca del tipo de electrodos o campos eléctricos. Por lo que para la etapa experimental se usó un sistema a escala pequeña, basados en documentos científicos (Ashraf *et al.*, 2007 y Ferri *et al.*, 2009).

El sistema de estudio para desarrollar esta técnica consiste en una celda electrolítica de dimensiones 33cmx7cmx7cm (Figura 14), similar al usado por Ashraf *et al.* (2007), compuesto por un compartimento que contiene el suelo, dos electrodos y contactos eléctricos. Además se contará con separaciones de papel filtro ubicadas entre la muestra de suelo y el electrodo. El compartimento para suelo puede contener una muestra de suelo de aproximadamente 1,4 kg.

Los electrodos utilizados son de acero inoxidable 316, ya que es un material resistente a la oxidación y también accesible económicamente.



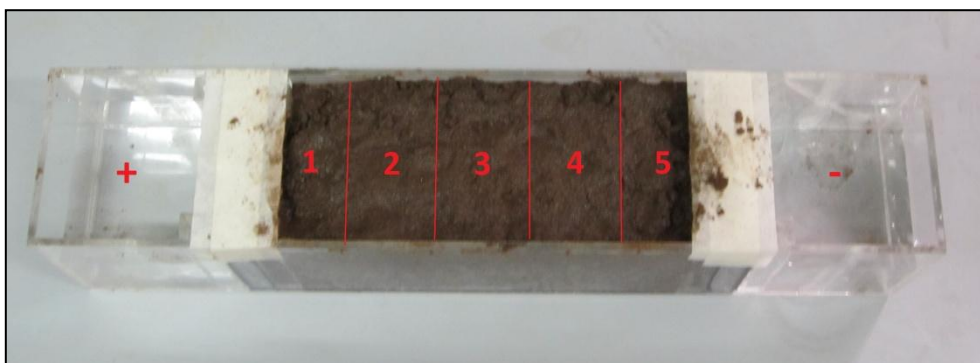
**Figura 14:** Sistema experimental para electroremediación.

Para esta tecnología se decidió realizar dos experimentos, los cuales se diferencian en el tiempo de tratamiento. Se hicieron experimentos de 16 y 24 horas de duración. En la literatura se reportan varios tiempos para experimentos de este tipo, los cuales varían entre algunas horas de tratamiento hasta varios días (Ashraf *et al.*, 2007 y Elsayed *et al.*, 2011).

Para llevar a cabo la experimentación, la muestra de suelo se trató con ácido sulfúrico 1M, hasta un 20% de contenido de ácido, tal como lo menciona Elsayed *et al.* con el objetivo de neutralizar algunos iones  $\text{OH}^-$  formados en el cátodo, ayudando al transporte de los cationes metálicos.

La solución utilizada como catolito y anolito es ácido sulfúrico 0,1M y se fija un voltaje de 20V en la fuente de poder, dado que normalmente se utiliza un gradiente de voltaje de 1 V/cm de celda (Ashraf *et al.*, 2007). Antes de encender la fuente de poder se conectan los terminales a los electrodos determinando el cátodo y ánodo. La corriente a través de suelo fue medida mediante un multímetro, monitoreada en períodos de una hora.

Una vez terminado el tiempo de tratamiento en cada caso, se recolectaron las soluciones del cátodo y ánodo, se midió su volumen y fueron enviadas para la medición de los metales presentes mediante ICP-MS. El suelo tratado se particionó, obteniendo cinco muestras a lo largo de la celda (Figura 15), a las cuales se le midió la masa, su pH y posteriormente fueron enviadas para medir cobre y arsénico por espectroscopia de absorción atómica, de tal manera de obtener un perfil de los metales a través de la celda.



**Figura 15:** Partición de la muestra tratada por electroremediación.

## 4 RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 4.1 PRESENCIA DE BSR EN LA MUESTRA DE SUELO

Una etapa importante en la caracterización del suelo fue verificar la presencia de bacterias de tipo sulfatoreductoras. Estas bacterias tienen la capacidad de precipitar los metales en forma de sulfuros, en forma indirecta, ya que a través de su metabolismo producen ácido sulfhídrico que en contacto con metales solubles generan sulfuros metálicos. Verificar la presencia de estas bacterias en la muestra de suelo recolectadas permitirá obtener un inóculo para utilizarlo en la aplicación de la tecnología de la bioestabilización.

Para identificar los consorcios que realicen sulfato reducción se prepararon tres suspensiones con 10 gramos de suelo en 15 ml de medio de cultivo Postgate (ANEXO A), además se preparó una suspensión blanco en la cual se reemplazó la muestra de suelo por medio de cultivo, en tubos de ensayo. Para las cuatro suspensiones anteriores se incubaron a 37°C, manteniendo condiciones de anaerobiosis (condiciones requeridas por bacterias sulfato reductoras).

Para el blanco y las tres suspensiones preparadas se monitoreo el pH y potencial redox (Eh) a los 7, 14 y 28 días de cultivo.

**Tabla 8:** Mediciones de pH y Eh para las suspensiones preparadas.

Muestra	7 días		14 días		28 días	
	pH	Eh (mv)	pH	Eh (mv)	pH	Eh (mv)
<b>Blanco</b>	6,23	188,1	6,29	276,7	6,27	246,4
<b>1</b>	6,2	-6,2	6,48	-116,2	6,54	-128,6
<b>2</b>	6,54	-212,2	6,73	-168,7	6,69	-154,1
<b>3</b>	6,35	-54,9	6,58	-200,7	6,68	-194,7

Los valores de pH se mantuvieron en el rango 6,0 y 7,0 sin presentar grandes diferencias entre las distintas suspensiones. Además el potencial redox siempre estuvo en valores negativos, lo que demuestra que se tienen las condiciones reductoras esperadas, las que son apropiadas para el crecimiento de las bacterias sulfato reductoras.

Otro aspecto importante para constatar la presencia de consorcios de bacterias sulfato reductoras es la formación de precipitado negro, a causa de la precipitación de un sulfuro de hierro (FeS). También este tipo de cultivos posee un olor muy característico dado por la producción de gas sulfhídrico (Almendras, 2008). Para las suspensiones preparadas se obtuvo una gran cantidad de precipitado en dos de las suspensiones y bastante olor a gas sulfhídrico en todos los tubos con muestra de suelo.

## 4.2 CARACTERIZACIÓN METALES PRESENTES EN EL SUELO

Una vez recolectadas las muestras, es importante medir las concentraciones de los metales presentes, enfocándose en el arsénico y el cobre.

Las mediciones se realizaron a través del método ICP-OES (Método EPA), cuyos resultados principales se muestran a continuación:

**Tabla 9:** Concentración de los metales presentes en las muestras recolectadas.

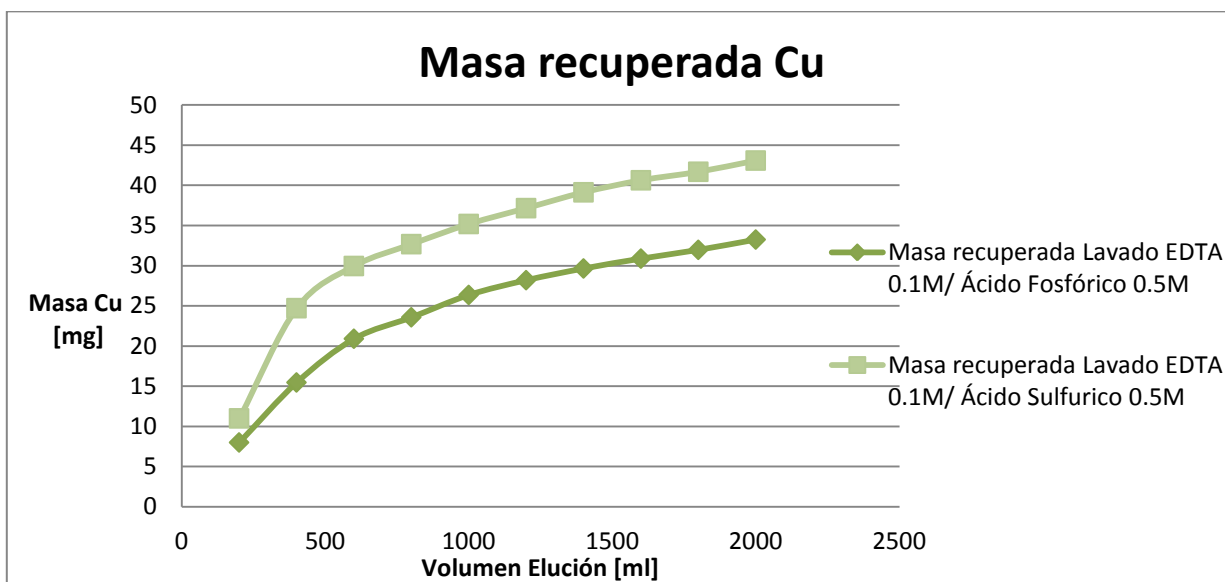
<b>Metal</b>	<b>Muestra LS</b>	<b>Muestra ER</b>	<b>Muestra BE</b>
	<b>(mg/kg)</b>		
<b>As</b>	13	11,9	9,3
<b>Cu</b>	38,5	43	24,5
<b>Cd</b>	0,74	0,79	0,54
<b>Fe</b>	48300	48300	44200
<b>Pb</b>	<30	<30	<30
<b>Zn</b>	103	103	76,5

Los resultados presentados en la Tabla 9 muestran altas concentraciones de hierro en el suelo, lo que puede deberse a las trazas de minerales de Fe que contienen este tipo de suelos. Además se observa una disminución general de la concentración de los metales al comparar la muestra BE con las muestras LS y ER, lo que puede explicarse por la diferencia de profundidad a la que fueron tomadas las muestras.

## 4.3 LAVADO DE SUELOS

Luego de la realización de los experimentos de remediación se enviaron las muestras a un laboratorio certificado, para los análisis de arsénico y cobre por absorción atómica. Los resultados que se muestran a continuación, comparan la masa recuperada de cada metal seleccionado (Cu o As) en ambas columnas de experimentación.

### 4.3.1 Cobre



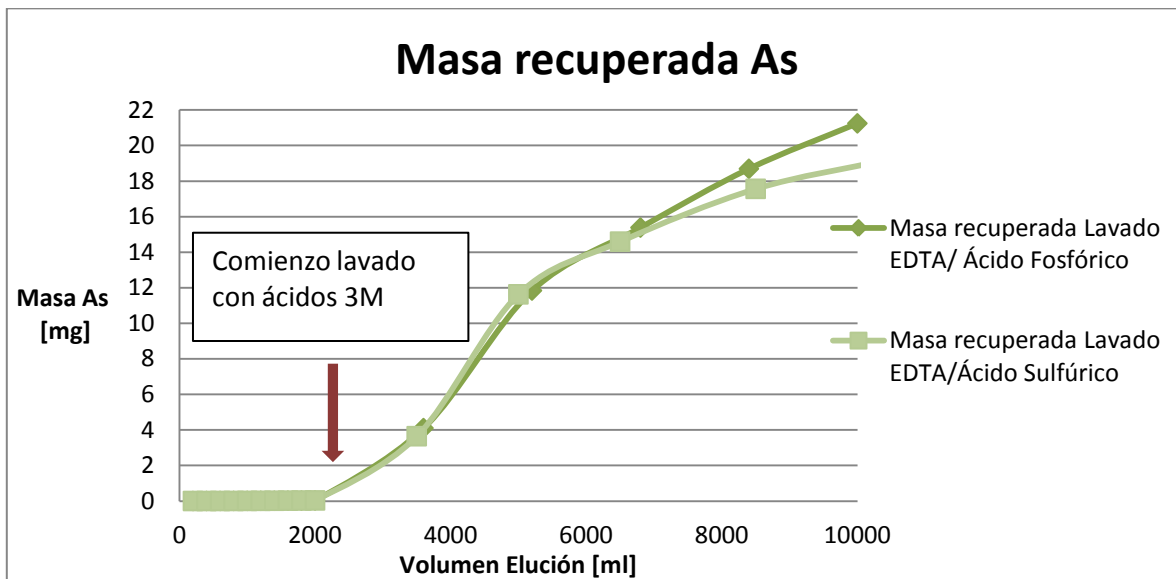
**Figura 16:** Masa recuperada de Cobre primer lavado.

En la Figura 16 se muestran los resultados de extracción de cobre del primer lavado. Para el caso del lavado con EDTA (0,1M)/Ácido Fosfórico (0,5M), se tiene una recuperación de cobre de 33,24 mg, correspondiente al 15% de la masa total de cobre en el suelo no remediado.

Para el lavado con EDTA (0,1M)/Ácido Sulfúrico (0,5M), se recuperó una masa de 43 mg de cobre, que corresponde al 20% del cobre total en el suelo no remediado.

En el segundo lavado no se midió el cobre extraído, ya que el uso de ácido tiene por objetivo la extracción de arsénico, pero al final de los experimentos se midió la concentración de metales en el suelo remediado por ICP, por lo que se pudo obtener la masa recuperada de cobre en el segundo lavado, obteniéndose 66 mg para el caso del ácido fosfórico y 62 mg para el caso del ácido sulfúrico.

### 4.3.2 Arsénico



**Figura 17:** Recuperación de As para ambos lavados.

Para el caso del arsénico, en el primer lavado, tanto para el lavado EDTA (0,1M)/Ácido Fosfórico (0,5M) y para el EDTA (0,1M)/Ácido Sulfúrico (0,5M), se tiene una recuperación muy baja de arsénico, 0,03 mg en cada caso.

Por esto, además de lo anterior, se realizó un segundo lavado para el cual se aumentó la concentración de ambos ácidos a 3 molar (3M) y también se aumentó el volumen de extractante a 8 litros. Tal como lo muestra la Figura 17 al realizar el lavado con los extractantes más concentrados, la recuperación aumentó, llegando hasta una masa recuperada de 21 mg para el caso del ácido fosfórico 3M y 19 mg para el caso del ácido sulfúrico (Figura 17). Estas masas corresponden al 28% y 25% respectivamente, con respecto al que contenía originalmente el suelo.

En esta tecnología se utilizaron ácidos y agentes quelantes, dado que los metales requieren de estos compuestos debido a su baja solubilidad en solución acuosa (Moutsatsou *et al.*, 2005). Para el primer lavado realizado se tiene que el uso de EDTA muestra buenos resultados para el cobre, algunos estudios hechos a escala de laboratorio muestran recuperaciones del 41% de cobre con EDTA 0,1M (Moutsatsou *et al.*, 2005) o del 49% con EDTA 0,002M más un surfactante (Ehsan *et al.*, 2006). En este experimento se obtuvo recuperaciones del 15% y 20%, las que se consideran aceptables para un sistema más grande, en el cual se utilizó una muestra de 5,7 kg de suelo. Un problema que se puede tener para la disolución de cobre, es la presencia de este metal como calcopirita, forma que es poco soluble. Esta idea se basa a partir de un estudio mineralógico realizado en estudios previos mencionado anteriormente. Otro

punto a considerar es que no se tiene información sobre las fracciones en que se encuentra el cobre, es decir, que fracción es intercambiable, levemente ácida, reducible, oxidable, etc. lo anterior se puede obtener a través de una extracción secuencial, la cual según Reddy *et al.* (1999) aumentaría la efectividad del proceso de remediación. A pesar de lo anterior los resultados confirman que el EDTA es un buen quelante de cobre, incluso a bajas concentraciones del extractante.

La extracción de arsénico con EDTA fue bajísima, Moutsatsou *et al.* (2006) obtuvo recuperaciones del 13% usando EDTA 0,1M. En este caso la extracción casi nula puede deberse a la ineficiencia del EDTA para formar complejos estables con arsénico (Tokunaga y Toshikatsu, 2002). Los resultados reafirman que el uso de ácidos para extraer arsénico es una buena opción para realizar el lavado de suelos.

Para el caso de los ácidos se puede hacer dos análisis. En el primer lavado se usó una concentración baja de los ácidos (0,5M), con los propósitos de tener menores costos y de que el ácido no dañe tanto el suelo, ya que al usar ácidos más fuertes se hace necesario un post-tratamiento al suelo, dado que podrían dañar el suelo e imposibilitar usos futuros. Desafortunadamente la extracción de arsénico fue menor al 1% de la masa inicial del metal, lo que muestra que este elemento está fuertemente unido a las partículas de suelo, o sus formas químicas son poco solubles. Según estudios de IBEROARSEN, el arsénico es poco soluble en suelos donde el tamaño de partículas es pequeño, y para el suelo remediado se tiene que es de tipo arenoso en su mayor parte (Fundación Chile, 2012).

En el segundo lavado se utilizaron ácidos más concentrados, con una concentración de 3M cada uno. Los resultados muestran recuperaciones muy similares para el ácido fosfórico y el ácido sulfúrico (28% y 25% respectivamente), lo que refleja un aumento de solubilidad de las formas químicas de arsénico con estos extractantes. Como se mencionó el problema de usar ácidos fuertes en la necesidad de realizar tratamientos posteriores, de tal manera de poder darle un uso futuro al suelo. El uso de ácido fosfórico es interesante, dado que le entrega al suelo iones  $\text{PO}_4^{3-}$ , los que pueden ayudar a fertilizar, lo que da un valor agregado al uso de este compuesto y se ahorra los costos involucrados en post-tratamiento.



#### 4.4 BIOESTABILIZACIÓN

Los resultados obtenidos que se muestran a continuación comparan la recuperación de cada metal (cobre y arsénico) entre el sistema biorremediado y el sistema control.

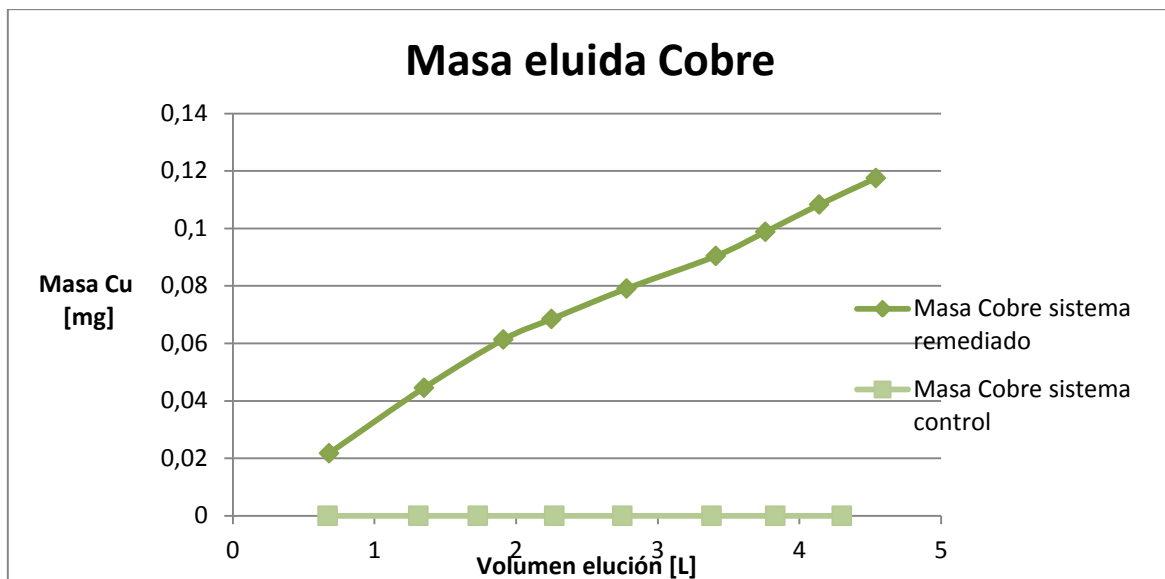


Figura 18: Masa eluida de cobre.

En la Figura 18 se muestra la masa de cobre eluida de ambos sistemas de estudio. Para el caso del sistema biorremediado se tiene una masa eluida de 0,11 mg de cobre y para el sistema control se tiene una masa de 0,09 mg de cobre.

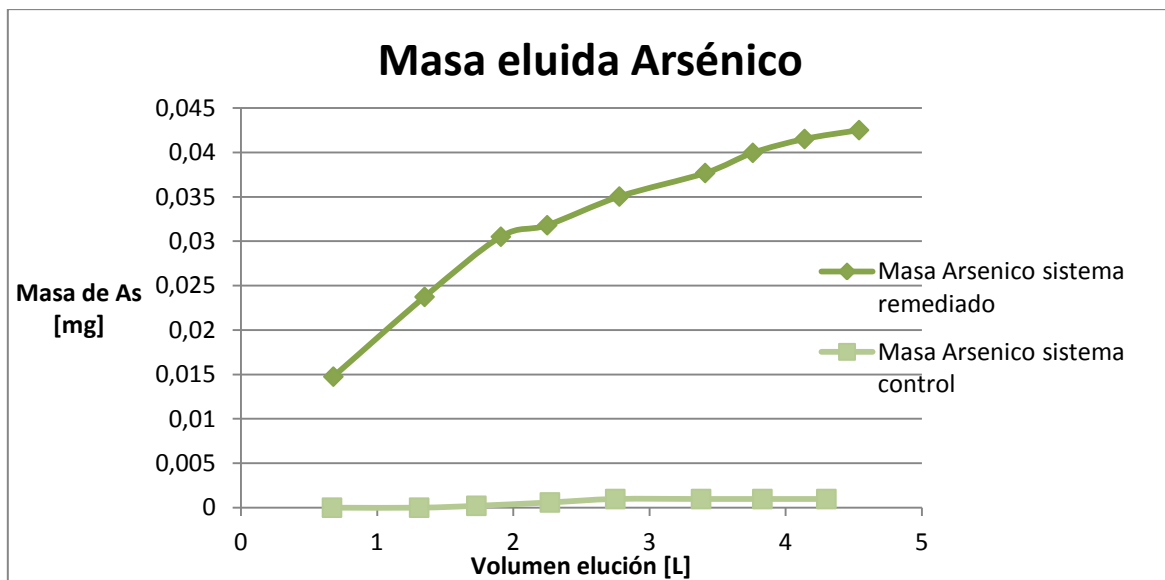
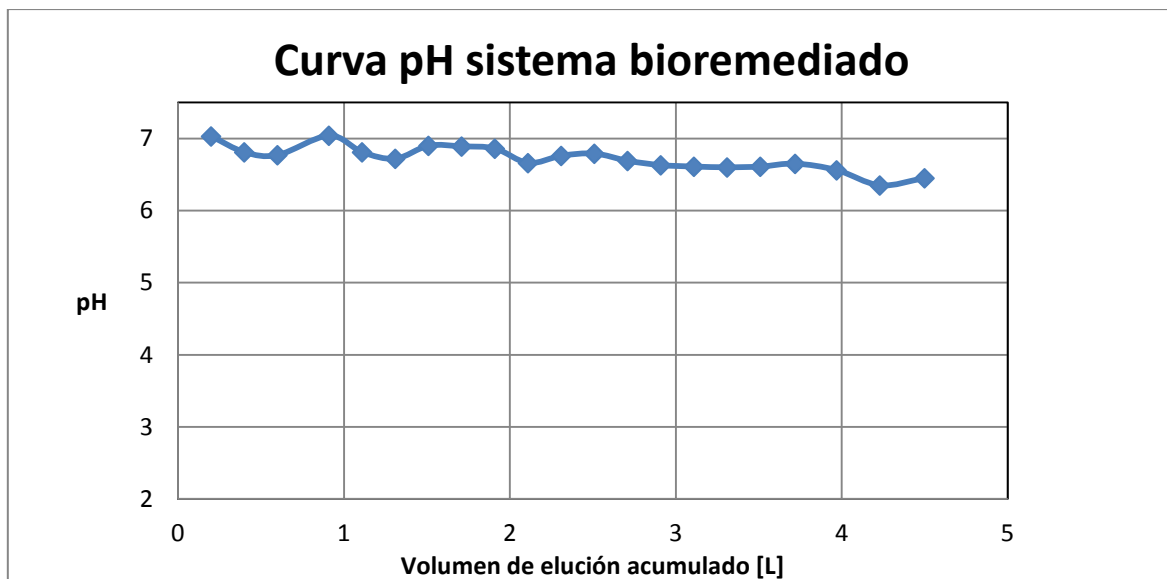


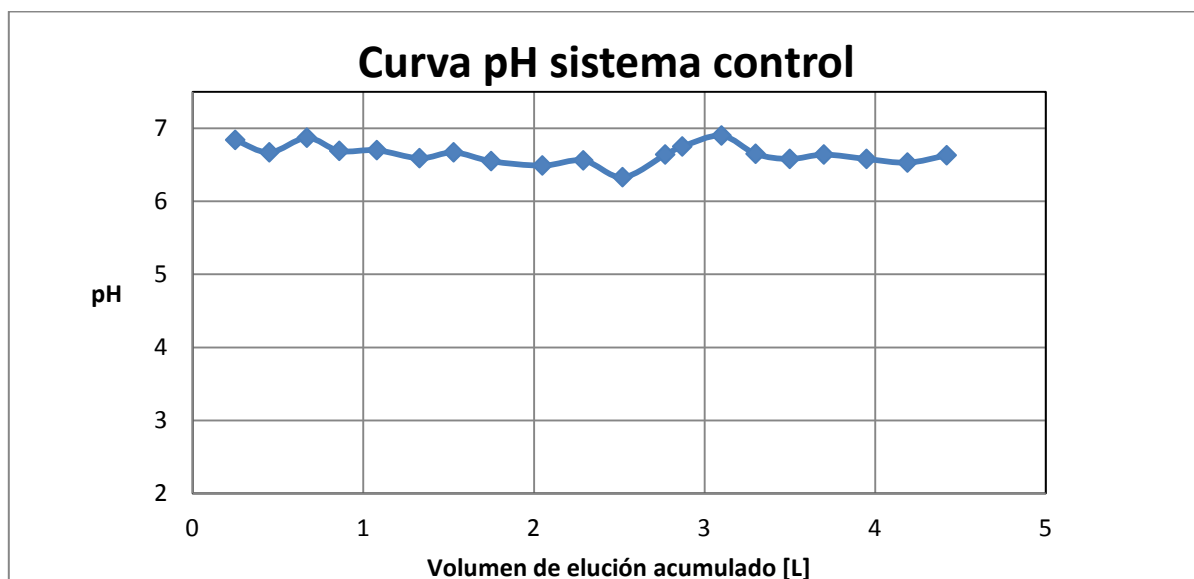
Figura 19: Masa eluida de arsénico.

Para el gráfico mostrado en la Figura 19 se tiene que la masa eluida de arsénico en el sistema biorremediado es 0,042 mg, mientras que para el sistema control se eluyeron 0,005 mg de arsénico.

Otro parámetro que se midió a la salida del sistema de remediación fue el pH del eluido, lo que se muestra en los siguientes gráficos:



**Figura 20:** pH del eluido sistema biorremediado.



**Figura 21:** pH del eluido sistema control.

Los gráficos de las Figura 20 y Figura 21 muestran que el pH del sistema biorremediado y el sistema control están en torno a valores de 6 a 7, condiciones propicias para las BSR.

Finalmente a la salida de los cubos de remediación se midió el potencial rédox de cada muestra de eluido, el valor promedio del potencial rédox para el sistema biorremediado es -93,1 mV y para el sistema control es -91,4 mV, por lo que ambos sistemas tienen un ambiente reductor.

La eficiencia de la tecnología de bioestabilización depende de la estabilización de los metales, dada por el mecanismo de las BSR, lo que resulta en la precipitación de los sulfuros metálicos. Por lo tanto al medir las muestras de eluido lo esperable es que se obtengan pequeñas cantidades de masa de metal eluida para el sistema biorremediado, comparadas con el sistema control.

Al comparar las masas eluidas de cobre y arsénico entre los dos sistemas estudiados se tiene la masa de metal eluida en el control es menor que la masa que eluye para el sistema biorremediado, por lo que no se puede establecer que la poca cantidad de metales obtenidos a la salida del cubo de remediación sea causa de la precipitación de sulfuros metálicos producto del metabolismo de las BSR.

Estos resultados contrarios a lo esperado pueden deberse a diferentes causas, las que por supuesto tienen que ver con las características fisicoquímicas del suelo y de la forma en que se encuentran los metales en la muestra contenida en el sistema de estudio.

Una primera observación que se puede hacer es que los metales en este sistema, y por ende, los metales en el suelo, se encuentran bastantes unidos a la matriz, hecho que se puede afirmar por la baja elución obtenida, incluso cuando se adicionó agua a pH 1,0 ó 2,0. En un estudio de biodisponibilidad realizado por Almendras M. en 2008 con suelos de la zona de Puchuncaví obtuvo que para muestras de profundidad 70-80 cm (similar a la muestra utilizada) el cobre soluble corresponde al 12% del total, mientras que el arsénico soluble es el 38% de la masa total del metal. La medición de las concentraciones de los metales ( ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.), muestra una concentración de cobre total de 24,5 mg/kg para la muestra BE, por lo que para 40 kg de muestra utilizados en el cubo, se tendría una masa de 961 mg de cobre, de los cuales sólo 115,3 mg estarían en formas solubles para ser bioestabilizados. El arsénico medido en la muestra tiene una concentración de 9,3 mg/kg, obteniéndose una masa de 365 mg totales de arsénico en la muestra del cubo y con 139 mg soluble distribuido en la muestra para ser estabilizado por las BSR.

Para el arsénico se tiene que su disponibilidad está asociada al estado de oxidación en que se encuentre (Deneux-Mustin, 2003). Para condiciones reductoras de  $E_h < -100$  mV, la especie dominante es el arsenito ( $As^{+3}$ ), la cual posee una alta solubilidad, mientras

que para condiciones aerobias con  $E_h > 450$  mV, la especie que predomina es el arseniato ( $As^{+5}$ ), cuya movilidad depende de la presencia de hierro. Por lo que para las condiciones del suelo ( $E_h$  promedio = -93,1 mV) se tendría un estado intermedio entre ambas especies, con distintas solubilidades.

Con respecto al pH se puede decir que ambos sistemas de estudio presentan un valor que se mantiene entre 6,0-7,0, por lo que se puede decir que los sistemas poseen capacidad buffer, aun cuando se agregaron aguas acidificadas incluso a pH 1,0 ó 2,0. Esto concuerda con los resultados obtenidos por Almendras M., en donde también se tiene una estabilidad del pH, que disminuyó al adicionar agua a pH más bajo y permitió eluir metales a la salida del sistema. Lo anterior no ocurrió en los experimentos realizados, por lo que quizá se debió aplicar más volumen de agua de elución o aplicar condiciones ácidas más fuertes al realizar ese procedimiento.

Las condiciones de pH mencionadas también influyen en la especiación de los metales, a pH ácido se tiene una mayor movilidad de los metales, salvo para metales como el As, Mo, Se y Cr, que son más móviles a pH alcalino (Galán y Romero, 2008). Al pH medido se tendrá baja movilidad de Cu y un poco mayor para el caso del Arsénico.

También se tiene que otros parámetros, como por ejemplo el tamaño de partícula, ya que a menor tamaño de partícula se tendrá una mayor fijación de metales, producto de la adsorción de éstos (IBEROARSEN). Por lo que en este caso se puede decir que los metales estarán poco disponibles por tratarse de un suelo de estructura granular fina.

#### **4.5 ELECTORREMEDIACIÓN**

Como ya se mencionó para esta parte experimental se realizaron dos tiempos de tratamiento diferentes, a continuación se muestran los resultados para cada caso:

#### 4.5.1 Tiempo de tratamiento: 16 horas

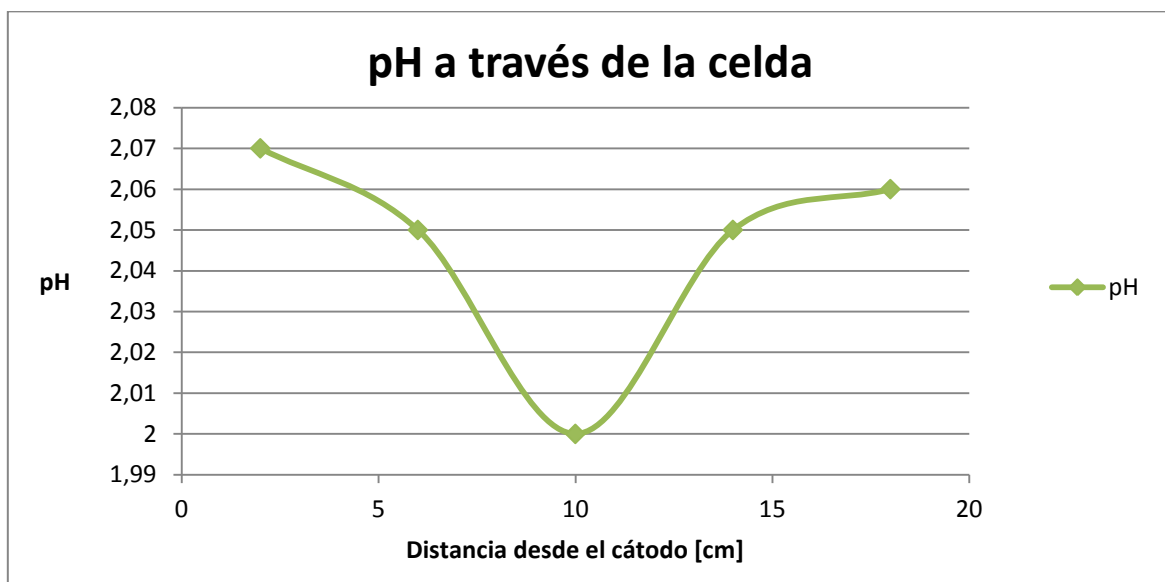


Figura 21: pH de la muestra de suelo tratada a través de la celda para t=16h.

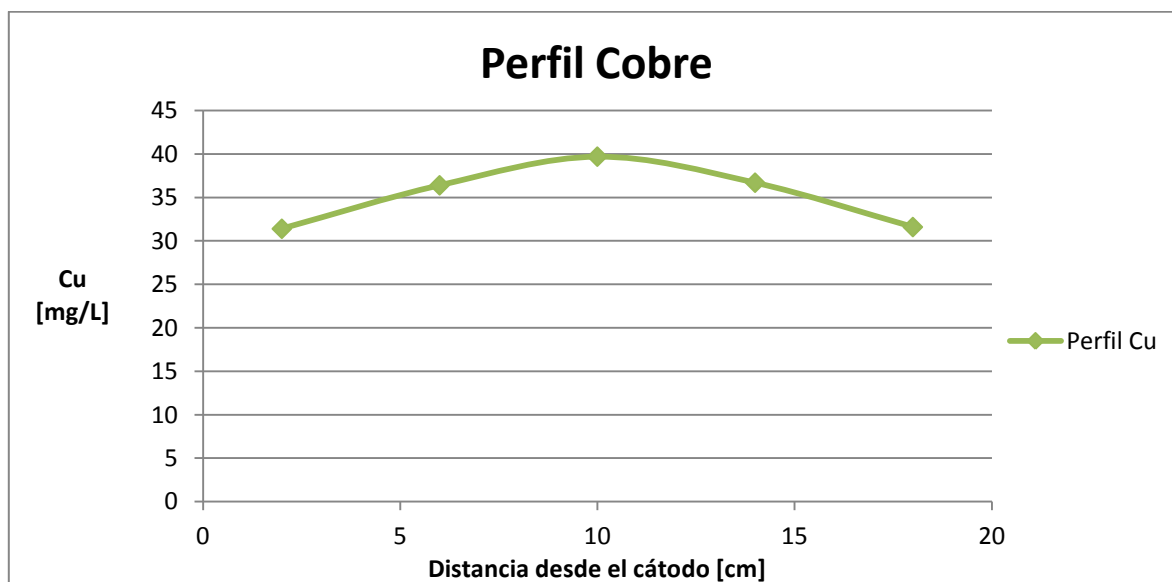
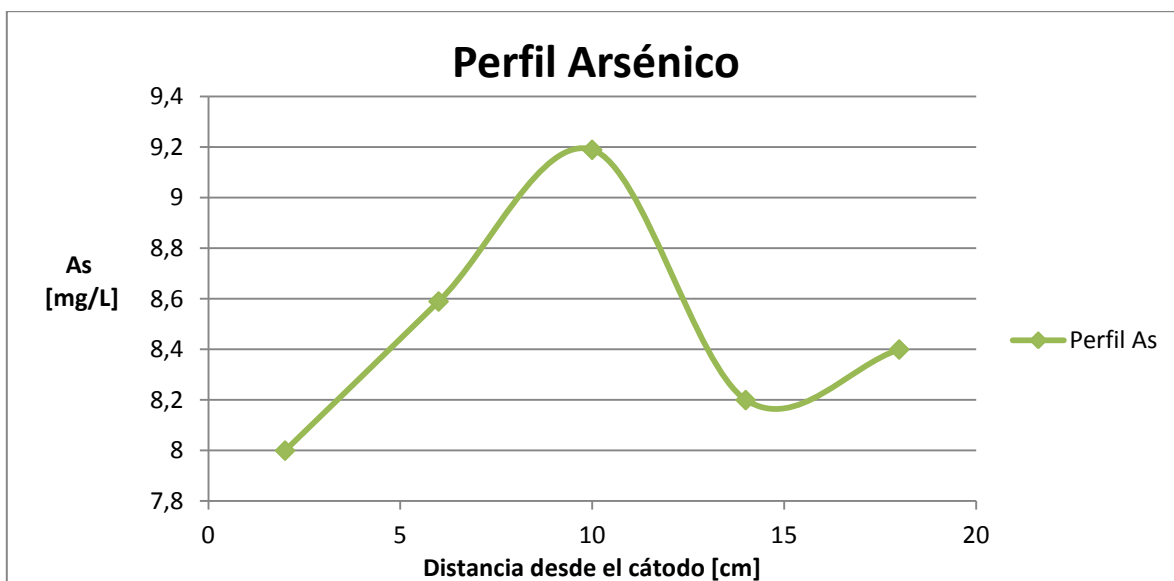


Figura 22: Perfil de concentración de cobre en la muestra de suelo tratada en la celda t=16h.

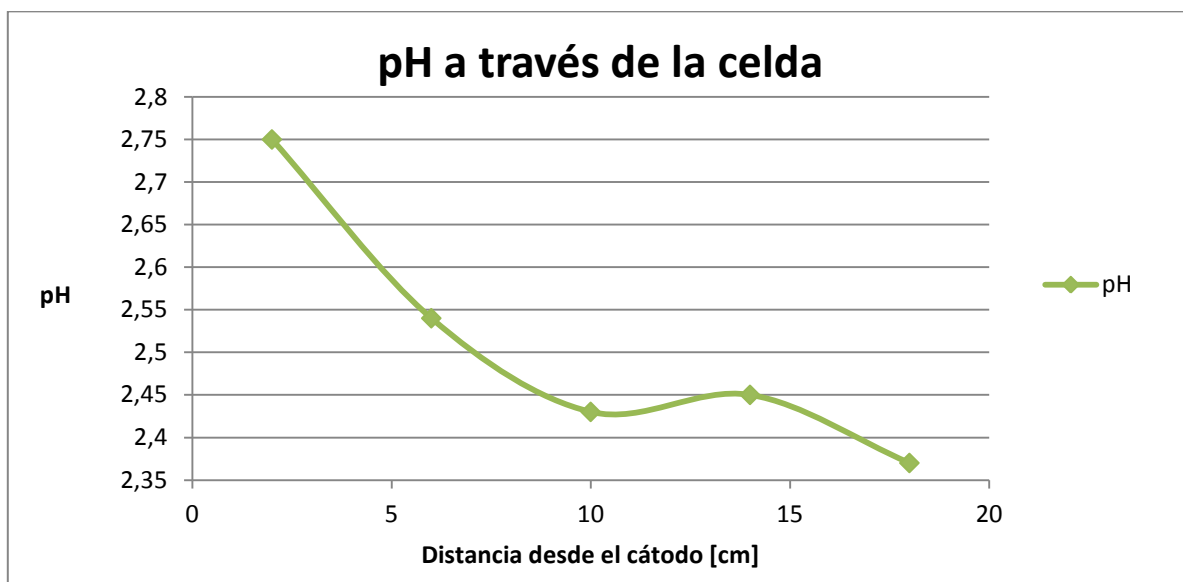


**Figura 23:** Perfil de concentración de arsénico en la muestra de suelo tratada en la celda t=16h.

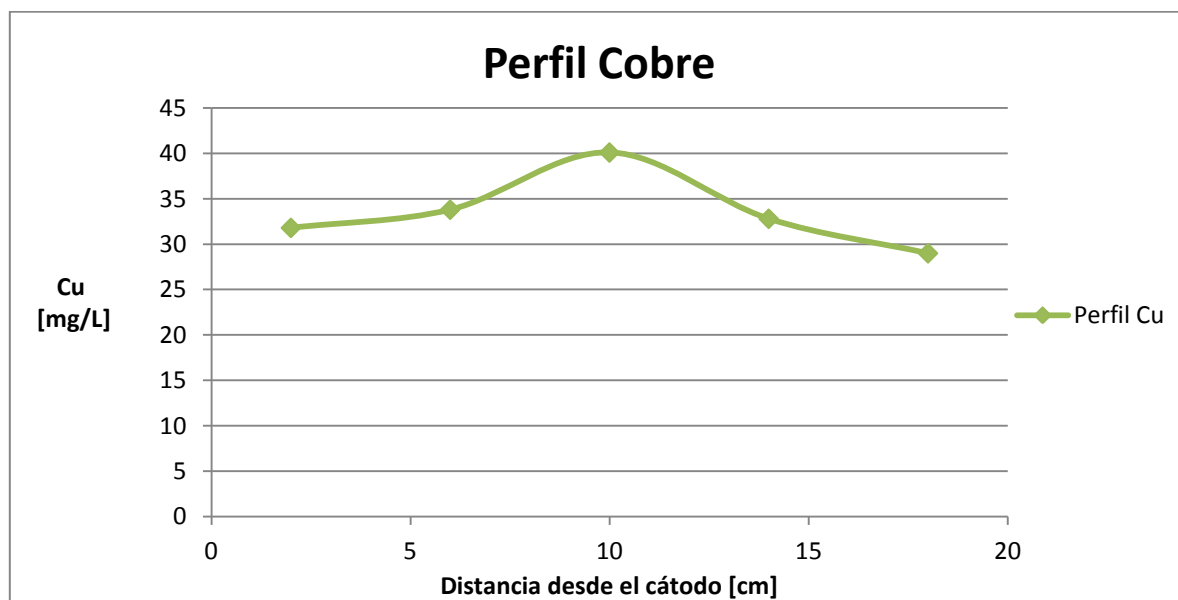
Además se tiene que la solución anódica contiene 0,431 mg/L de arsénico, que corresponden a 0,05 mg de este metal en el total de la solución y una concentración de 11,4 mg/L de cobre, que en términos másicos corresponde a 1,56 mg.

La solución catódica tiene una concentración de 0,148 mg/L de arsénico, que representan 0,02 mg en términos másicos, mientras que para el caso del cobre son 4,98 mg/L, correspondientes a 0,73 mg de este metal.

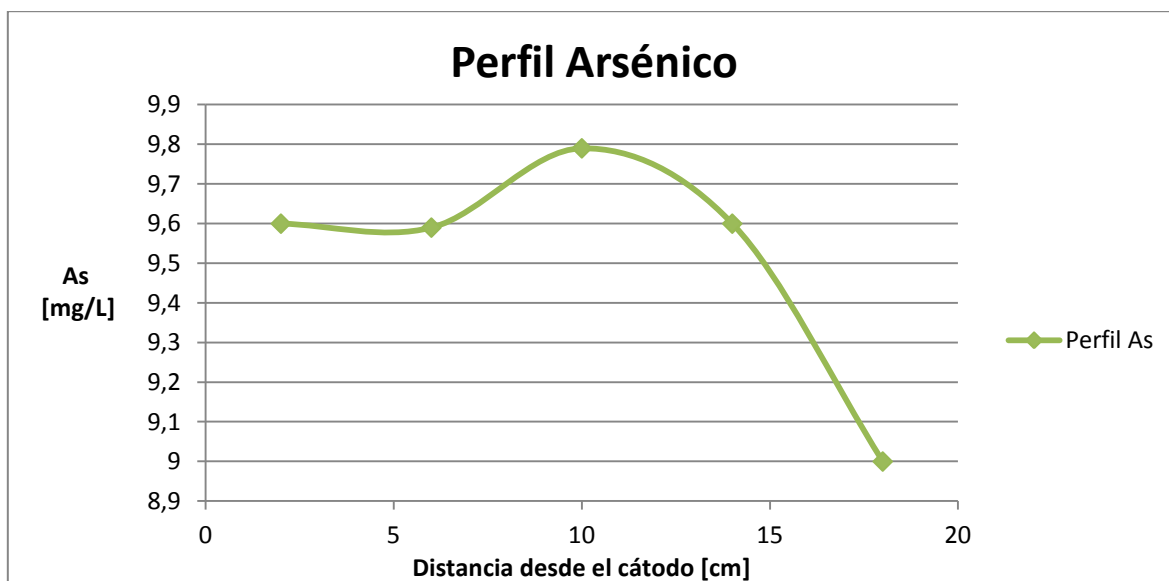
#### 4.5.2 Tiempo de tratamiento: 24 horas



**Figura 24:** pH de la muestra de suelo tratada a través de la celda para  $t=24h$ .



**Figura 25:** Perfil concentración cobre en la muestra de suelo tratada en la celda  $t=24h$ .



**Figura 26:** Perfil de concentración arsénico de la muestra de suelo tratada en la celda  $t=24h$ .

De igual manera que el experimento de electroremediación anterior se midió la concentración de cobre y arsénico en las soluciones anódica y catódica. La solución anódica tiene una concentración de arsénico de 0,168 mg/L y 4,96 mg/L en el caso del cobre, las que en términos de masa corresponden a 0,07 mg y 2,14 mg respectivamente.

La solución catódica por su parte tiene 0,03 mg/L de arsénico y 4,84 mg/L de cobre, correspondientes a 0,01 mg de arsénico y 2,36 mg de cobre.

Si se analiza las curvas de pH a través de la celda de electroremediación, se puede decir que para el experimento de 16 horas (Figura 21) se tiene un pH en el rango 2,00-2,07, valores aceptables debido a la adición previa de  $H_2SO_4$  1M al suelo de la celda, si se compara el perfil con resultados típicos, como los obtenidos por Elsayed et al. se tiene que el pH no muestra la tendencia esperada, en donde el pH debe ir decreciendo a medida que se aleja del cátodo, lo que puede deberse al insuficiente tiempo de tratamiento que imposibilitaría la migración completa de los iones  $H^+$  a través de la celda. Para el caso del experimento de 24 horas (Figura 24) se obtuvo una curva de pH como la esperada, con pH en el rango 2,37-2,75. Lo anterior reafirma que se requiere de mayor tiempo de tratamiento para tener una correcta migración del frente ácido, y por ende, de los metales presentes en la muestra.

Los perfiles de concentración de cobre mostrados en las Figura 22 y Figura 25 muestran un perfil creciente desde el cátodo, el cual llega al máximo en la zona media y luego decrece a un nivel parecido al cátodo. Autores como Elsayed *et al.* obtuvieron perfiles más bien decrecientes desde el cátodo hacia el ánodo, lo que se apoya también



en los mecanismos de transporte que predice una migración de los cationes metálicos hacia la zona del cátodo (Ferri *et al.*, 2009 y Elsayed *et al.*, 2011 ). Una posible causa de este tipo de comportamiento puede deberse a que el tiempo de tratamiento es insuficiente para que el cobre se acumule con una mayor concentración al lado del cátodo.

En el caso de los perfiles del arsénico de las Figura 23 y Figura 26 muestran distintos resultados entre los dos experimentos realizados. Para el experimento de 16 horas se tiene un perfil creciente cercano al cátodo, que luego desciende nuevamente hacia el ánodo. El comportamiento descrito se puede explicar de la misma manera que para el caso del cobre, es decir, el tiempo de tratamiento es insuficiente para lograr un comportamiento como el esperado. Por otro lado para el experimento de 24 horas se obtuvo un perfil decreciente desde el cátodo, lo que responde bastante bien a lo esperado según los mecanismos propuestos por Elsayed *et al.* y Ferri *et al.*, lo anterior permite decir que el arsénico necesitaría de un tiempo menor para migrar hacia el cátodo con respecto al cobre.

Finalmente si se observan los resultados de las masas obtenidas de metal en las soluciones anódica y catódica. En el caso del experimento de 16 horas se obtiene una mayor cantidad de metal en la zona anódica (0,05 mg de As y 1,56 mg de Cu en el ánodo contra 0,02 mg de As y 0,73 mg de Cu en el cátodo), lo que es contrario a lo esperado, este comportamiento se podría explicar nuevamente por el poco tiempo de tratamiento y también por el tipo de electrodos, los que en este experimento formaron una capa blanca, probablemente a los carbonatos presentes en el suelo. Para el experimento de 24 horas se observa una masa de cobre mayor en la solución anódica, mientras que el arsénico se acumuló más en la solución catódica, lo que reafirma que el arsénico requiere menor tiempo de tratamiento que el cobre para migrar correctamente, además para este experimento se monitoreó hora a hora el estado de los electrodos, limpiándolos para evitar cualquier depósito sobre ellos.

#### **4.6 EFICIENCIA DE LAS TECNOLOGÍAS**

Para definir la eficiencia de las tecnologías probadas en el trabajo experimental realizado, se debe mencionar que para el caso de las tecnologías del lavado de suelos y electrorremediación la eficiencia está dada por la cantidad de metal removida desde el suelo, mientras que para la bioestabilización por BSR la eficiencia estará dada por la cantidad de metal estabilizado en la matriz del suelo.

A continuación se muestra una tabla resumen de la eficiencia de las técnicas de remediación implementadas.

**Tabla 10:** Resumen de eficiencia de las tecnologías.

<b>Tecnología</b>	<b>Eficiencia para Arsénico</b>	<b>Eficiencia para Cobre</b>
Lavado de suelos	28% y 25% de la masa de As en la muestra removida. Uso de ácidos fosfórico y sulfúrico 3M.	15% y 19% de la masa de Cu en la muestra removida. Uso de EDTA 0,1M
Bioestabilización	99% de la masa de As retenida en el sistema experimental (*).	99% de la masa de Cu retenida en sistema experimental (*).
Electrorremediación	<1% de remoción de As en las soluciones, pero obtención de perfiles esperados para tratamiento de 24 horas.	4% y 7% de Cu en las soluciones, perfiles diferentes a lo esperado.
(*) Los resultados mostrados son del sistema biorremediado y se debe considerar que el sistema control que muestra resultados similares.		

#### 4.7 COMPARACIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS

Las tres tecnologías desarrolladas en el trabajo experimental fueron seleccionadas bajo el contexto de la estrategia de remediación planteada y también por el contexto en que se encuentra este proyecto. Una forma de comparar estas técnicas de remediación es a través de sus ventajas, desventajas y algunos parámetros críticos.

El lavado de suelos tiene la ventaja de ser de fácil implementación y de tener la opción de tratar una amplia gama de contaminantes tales como compuestos orgánicos semivolátiles, hidrocarburos derivados del petróleo, cianuros y los metales. Una desventaja que se puede presentar al aplicar esta tecnología a suelos contaminados es la necesidad del post-tratamiento para eliminar los contaminantes y agentes residuales que pueden impactar fuertemente al suelo (Fundación Chile, 2012). Otro aspecto relevante en el aspecto económico, dado que en algunos casos la razón extractante-suelo es bastante alta (Dermont *et al.*, 2008), lo que podría afectar la factibilidad de su aplicación.

La bioestabilización es una tecnología atractiva en cuanto a la utilización de los mecanismos metabólicos, en los cuales se puede realizar oxidación, reducción, metilación, formación de complejos, biosorción, acumulación intracelular, entre otros (Fundación Chile, 2012). Por esto es una buena alternativa para transformar metales en formas que presentan baja biodisponibilidad, pero es relevante conocer el grado de estabilidad de los metales en el suelo estudiado, la especiación en el cual se encuentran en el suelo o cómo es su interacción con la matriz, sobre todo si se trata en

el estrato anaerobio, donde los metales se presentan en menor concentración. (Dado lo observado en el estudio realizado).

Ahora, al describir la tecnología de electrorremediación, se tiene un aspecto positivo en cuanto a que utiliza varios mecanismos de transporte, activados por el uso de una corriente (Elsayed *et al.*, 2011). Dado que en algunos casos se requiere de varios días de tratamiento, su factibilidad también podría estar dada por la cantidad de energía consumida para un grado de remoción aceptable. También se tiene que el tipo de electrodos es un punto importante, ya que su material, tamaño para el diseño, podría afectar la aplicabilidad de esta tecnología por los costos involucrados.

## 5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 5.1 Caracterización del suelo

La caracterización del suelo realizada se enfocó en la medición de la concentración de los metales presentes y algunos parámetros fisicoquímicos, principalmente. Cabe señalar que se hubiese tenido mejores resultados con una caracterización más detallada del suelo, incluyendo la especiación en que se encuentran los metales y su biodisponibilidad en la matriz. En este caso no se realizaron por motivos económicos principalmente. Se recomienda incluir estas metodologías en estudios futuros.

### 5.2 Lavado de suelos

Es una tecnología de fácil implementación, la cual sería accesible de llevar a una escala mayor. Los reactivos utilizados sirvieron para la extracción de los contaminantes objetivos planteados. Se confirmó la aplicabilidad del extractante EDTA para remover cobre de este suelo, a pesar de la baja concentración utilizada. Dada la experiencia realizada, se recomienda aumentar el número de etapas de lavado de suelo con un mismo extractante, o aumentar la alimentación del reactivo fresco, para así llegar a porcentajes de remoción mayores. En relación a la remoción de arsénico, se debió utilizar una concentración alta de los extractantes ácidos, lo que reflejaría que el arsénico está asociado a los minerales que constituyen la matriz. De todas maneras se obtuvieron resultados similares tanto para el ácido fosfórico como el ácido sulfúrico, pero se recomienda la utilización de ácido fosfórico, ya que permite enriquecer el suelo con fosfato, lo que podría añadir propiedades fertilizantes. Para una posible aplicación a escala mayor de esta tecnología evidentemente se recomienda un tratamiento posterior que permita sacar las cantidades residuales de ácidos y poder darle un uso futuro al suelo, que es lo deseable en el marco de este trabajo de título.

### 5.3 Bioestabilización

Con respecto al diseño del piloto se puede decir que funcionó bastante bien con respecto a la realización experimental. De todas maneras no se pudo evitar que estas soluciones tengan caminos preferenciales en el sistema, por lo que se tiene un problema a abordar a futuro. También sería importante para consideraciones futuras la realización de una extracción química secuencial previa a la aplicación de la técnica, ya que ésta permite conocer el tipo de fracciones presentes en el suelo (intercambiable soluble, débilmente ácidos, complejos precipitados, muy insoluble), y entrega información importante acerca de la conveniencia de aplicar este tipo de tecnología. Los resultados obtenidos en esta prueba muestran que para ambos sistemas estudiados los metales están en una especiación bastante estable, por lo que se puede concluir que

para este suelo en particular la bioestabilización no tiene repercusiones importantes en la contención de los metales presentes en el suelo. Con respecto al pH del sistema se tiene que los valores están en torno a 6,0-7,0, lo que permite decir que el sistema es un buen buffer y también que los microorganismos sulfato reductores son autosuficientes en este medio sin necesidad de un control de pH, lo que permitiría ahorrar costos en una posible aplicación industrial.

#### **5.4 Electrorremediación**

En este trabajo experimental el diseño del sistema de electroremediación fue a pequeña escala, por lo que principalmente el estudio de esta técnica se enfoca en dar lineamientos para una futura aplicación a escala piloto e industrial. El sistema experimental diseñado respondió bastante bien, permitiendo tener zonas de soluciones y la zona central con el suelo. Un problema para tratar a futuro es el tipo de electrodos, en cuanto a su material y también su forma. Se recomendaría usar electrodos planos que permitan abarcar una mayor área de remediación, junto con su disposición en la matriz del suelo, ya que el uso de soluciones a los extremos no fue una ventaja en el desarrollo del experimento. Experimentalmente se puede decir que para este suelo en particular se requeriría un mayor tiempo de tratamiento, ya que en el experimento de 24 horas se obtuvo mejores resultados en cuanto a pH esperados y perfiles de concentración. De todas maneras esta tecnología es atractiva como alternativa a técnicas más convencionales, como el lavado de suelos.

#### **5.5 Estrategia de remediación**

En la estrategia de remediación se planteó el uso de tecnologías para el estrato aerobio y el estrato anaerobio. Bajo los análisis realizados al suelo y la aplicación de las tres tecnologías de remediación descritas, se puede decir que el lavado de suelos es una alternativa aplicable en el estrato aerobio, ya que permite remover los metales y es versátil para una amplia gama de contaminantes y su implementación en cuanto a diseño no es difícil por lo que podría implementarse en el mismo lugar físico donde este el suelo contaminado. En este mismo estrato se estudió la electroremediación, la que se aplicó en un nivel de laboratorio, pero de todas maneras se ve como una alternativa atractiva, sobre todo porque se podría aplicar *In Situ*, sin tener que sacar el suelo y realizar post-tratamientos. Finalmente para el estrato anaerobio se implementó la bioestabilización, la cual para este suelo no arrojó resultados ventajosos para su aplicación, por lo que para este suelo en particular no formaría parte del plan de remediación.

Por lo tanto la conclusión principal de las actividades realizadas es que la implementación y diseño de los sistemas de estudio de las tres tecnologías fue satisfactorio, usando materiales de fácil acceso y disponibilidad en el país.

La aplicación de las tecnologías se llevo a cabo sin mayores problemas, ya que no se requerían equipos muy sofisticados para la experimentación. Por supuesto para una aplicación futura a mayor escala se requerirían sistemas de control y mayor equipamiento. También el trabajo experimental permitió detectar ventajas y desventajas de las tecnologías en cuanto a su ejecución, aportando información en el desarrollo de una estrategia de remediación de este suelo.

Finalmente la eficiencia de las tecnologías se midió mediante el porcentaje de remoción y/o estabilización según el caso, estableciendo que la tecnología con resultados más satisfactorios es el lavado de suelos. Para las dos restantes se propone realizar tanto un estudio mas acabado del suelo previo a la aplicación y además analizar más variables del los procesos involucrados.

## 6 REFERENCIAS

- ADRIANO, D.C. Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals, Springer, New York, NY, USA, 2nd edition, 2003.
- AL-HAMDAN, A., REDDY, K. Transient behavior of heavy metals in soils during electrokinetic remediation. *Chemosphere*. 71, 860-871. 2008.
- ALI, A., ABDEL-FATTAH, T., ELSAYED-ALI, H. Laboratory experiment on electrokinetic remediation of soil. *Journal of Chemical Education*. 88, 1126-1129. 2011.
- ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soil. Blackie academic and Professional. 1995.
- ALMENDRAS Chong, May-Lin. Estabilización de metales pesados en suelos contaminados utilizando bacterias sulfato reductoras. Tesis (Programa Conjunto de Doctorado en Biotecnología). Valparaíso, Chile. Pontificia Universidad Católica de Valparaíso y Universidad Técnica Federico Santa María, 2008. 162 h.
- ASHRAF, Z., REDDY, K. Transient behavior of heavy metals in soils during electrokinetic remediation. *Chemosphere*. 71, 860-871. 2008.
- Biblioteca del Congreso Nacional de Chile: Pasivos Ambientales Mineros en Chile. [en línea] <<http://siit2.bcn.cl/actualidad-territorial/pasivos-ambientales-minero-en-chile>> [Consulta: 19 Diciembre 2011].
- BUDIANTA, W., SALIM, C., HINODE, H. y OHTA, H. In Situ Soil Washing on Metal-Contaminated Sandy Soil by Sedimentation Method: A New Approach on Soil Remediation. *Philippine Engineering Journal*. 27, 65-76. 2006.
- BUNDSCHUH, J., PÉREZ, A. LITTER, M. Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana. Editado por CYTED. 2008.
- Catastro de faenas mineras abandonadas o paralizadas: análisis preliminar de riesgo. SERNAGEOMIN. Proyecto FOCIGAM. 2007.
- Catastro de sitios con presencia de dioxinas y furanos, asociados al uso de pentaclorofenoles en aserraderos. CONAMA. 2009.
- CHAMY, R. Desarrollo de metodologías integradas de biomejoramiento para larecuperación de los suelos contaminados con metales pesados: Estudio del caso de la zona de Puchuncaví. Proyecto D.I. 203.730/02. 2003.
- DÁVILA, J. R. Estudio experimental del efecto de la pososidad de partículas sobre el proceso de secado en un lecho fluidizado a vacío empleando aire. Universidad de las Américas Puebla. 2004.

- DENEUX-MUSTIN, S. Mobilité et transfert racinaire des éléments en traces. Influence des microorganismes du sol. Tec & Doc-Lavoisier, Paris. 2003.
- DERMONT, G. et al. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. *Journal of Hazardous Materials*. 152, 1-31. 2008.
- EHSAN, S., PRASHER, S.O., MARSHALL, W.D. A washing procedure to mobilize mixed contaminants from soil. *Journal Environmental Qual.* 35, 2084-2091. 2006.
- EL-BAHI, S.M., EL-DINE, N.W., EL-SHERSHABY, A., SROOR, A. Elemental analysis of Egyptian phosphate fertilizer components. 2004.
- ELSAYED-ALI, A., ABDEL-FATTAH, T., ELSAYED-ALI, H. Laboratory experiment on electrokinetic remediation of soil. *Journal of Chemical Education*. 88, 1126-1129. 2011.
- EURICH-MENDEN, B., WEGENER, B., HACKENBERG, S. Humus in Germany. *Institute für Bodenkunde und Bodenerhaltung der Justus-Liebig, Universidad de Gießen*. 1996.
- FERRI, V., FERRO, S., MARTÍNEZ-HUITLE, C., DE BATTISTI, A. Electrokinetic extraction of surfactants and heavy metals from sewage sludge. *Electrochemical Acta*. 54, 2108-2118. 2009.
- GALÁN, E., ROMERO, A. Contaminación de suelos por metales pesados. *Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla*. 2008.
- GONZÁLEZ, S., ITE, R. Acumulación metálica en suelos del área bajo influencia de las chimeneas industriales de Ventanas (Provincia de Valparaíso, V región). *Agricultura Técnica*. 50:214-219. 1992.
- HAUSER, L., TANDY, S., SCHULIN, R. y NOWACK, B. Column Extraction of Heavy Metals from Soils Using the Biodegradable Chelating Agent EDDS. *Environmental Science Technology*. 39, 6819-6824. 2005.
- KABATA-PENDIAS, A., PENDIAS, H. *Trace Metals in Soils and Plants*, CRC Press, Boca Raton, Fla, USA, Segunda Edición, 2001.
- KIRPICHTCHIKOVA, T. A., MANCEAU, A., SPADINI, L., PANFILI, F., MARCUS, M. A., JACQUET, T. Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray microfluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction, and thermodynamic modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 70, no. 9, pp. 2163–2190, 2006.
- KO, I., CHANG, Y.Y., LEE, C.H., KIM, K.W. Assessment of pilot-scale acid washing of soil contaminated with As, Zn and Ni using the BCR three-step sequential extraction. *Journal of Hazardous Materials*. 127. 1-13. 2005.



MALLEA, I. Remediación de suelos contaminados y análisis de un proyecto piloto en Chile, en el marco del sistema de impacto ambiental.

MOUATSATSOU, A., GREGOU, M., MATSAS, D., PROTONOTARIOS, V. Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining-metallurgical activities. *Chemosphere*. 63, 1632-1640. 2006.

PEREZ, J. The soil remediation industry in Europe: the recent past and future perspectives. 2012.

PRASAD, R. Review of Soil Remediation technologies. *Environmental Challenges in the Pacific Basin*, Volume 1140, 2008.

REDDY, K.R., CHINTHAMREDDY, S. Electrokinetic remediation of heavy-metal contaminated soils under reducing environments. *Waste Management*. 19, 269-282. 1999.

SILVEIRA, M.L., ALLEONI, R.F., GUILHERME, L.R.F. Biosolids and heavy metals in soils. *Scientia Agricola*, vol. 60, no.4, pp. 64-111, 2003.

SUMMER, M.E. Beneficial use of effluents, wastes, and biosolids. *Communications in soil Science and plant analysis*. 2000.

TOKUNAGA, S., TOSHIKATSU, H. Acid washing and stabilization of an artificial arsenic-contaminated soil. *Chemosphere*. 46, 31-38. 2002.

## 7 ANEXOS

### 7.1 ANEXO A

Para el cultivo de BSR se utilizó el medio de cultivo Postgate, el que contiene los nutrientes necesarios para estas bacterias y además contiene compuestos que aseguran un ambiente reductor (Ascorbato de sodio).

**Tabla 11:** Composición medio de cultivo Postgate.

Reactivo	Cantidad por litro
Monohidrogenofosfato dipotásico $K_2HPO_4$	0,5 g
Cloruro de Amonio $NH_4Cl$	1 g
Sulfato de Magnesio $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	2 g
Lactato de Sodio (50%)	7 ml
Extracto de Levadura	1 g
Sulfato de Sodio $Na_2SO_4$	1 g
Sulfato Ferroso $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0,5 g
Ascorbato de Sodio	0,1 g

### 7.2 ANEXO B

Metodologías Estándar utilizadas

#### 7.2.1 Determinación de pH en muestras de suelo

Para medir pH se pesaron 20 g de suelo y se agregaron 50 ml de agua, agitando vigorosamente por 5 minutos. Se esperó por 2 horas y luego se midió el pH mediante un electrodo. Se registra el valor obtenido con dos decimales, luego que la lectura se estabilice por un minuto (ISO 10390:1994(E)).

#### 7.2.2 Determinación potencial redox

Para medir se tomó una muestra de 2 ml de muestra y se midió mediante electrodo, esperando por un minuto y se registró la lectura con un decimal. (APHA 2580-B).

#### 7.2.3 Conductividad suelo

La conductividad en las muestras de suelo fue medida mediante el método del electrodo, con un límite de detección de 2  $\mu S/cm$ . (Sociedad Chilena de la Ciencia del suelo). Análisis realizados por el laboratorio ALS environmental.

#### 7.2.4 Metales en muestras de suelo

Para medir los metales en las muestras de suelo, se utilizó el barrido de metales totales por ICP-OES (US EPA 6010C) y para medir arsénico y cobre específicamente se utilizó la tecnología de Absorción Atómica, con límite de detección 0,5 mg/kg en el caso del arsénico y 1 mg/kg en el caso del cobre. Los análisis fueron realizados por ALS environmental.

**Tabla 12:** Barrido de metales en suelos/sedimentos por ICP-OES.

<b>Analitos y Límites de Detección en mg/kg</b>					
<b>Ag</b>	2	<b>Cu</b>	1	<b>Pb</b>	30
<b>Al</b>	50	<b>Fe</b>	50	<b>Sb</b>	10
<b>As</b>	5	<b>K</b>	200	<b>Se</b>	2
<b>Ba</b>	1	<b>Li</b>	2	<b>Sn</b>	5
<b>Be</b>	0,5	<b>Mg</b>	50	<b>Sr</b>	0,5
<b>Bi</b>	20	<b>Mn</b>	1	<b>Ti</b>	1
<b>Ca</b>	50	<b>Mo</b>	4	<b>Tl</b>	50
<b>Cd</b>	0,5	<b>Na</b>	200	<b>V</b>	2
<b>Co</b>	2	<b>Ni</b>	5	<b>Zn</b>	1
<b>Cr</b>	2	<b>P</b>	50	---	---

#### 7.2.5 Metales en muestras de agua

Los metales totales en muestras de agua fueron medidos mediante ICP-Masa (US EPA 6010B, 6020, 3005A). Para el caso del arsénico total se utilizó Absorción Atómica, por el método de la generación de hidruros. (APHA 3114C) con un límite de detección de 0,0005 mg/L y en el caso del cobre el método de flama (APHA 3111-B) con límite de detección de 0,005 mg/L. Análisis realizados por ALS environmental.

**Tabla 13:** Barrido de metales a nivel ultra trazas ICP Masa.

<b>Analitos y Límites de Detección en mg/L</b>					
<b>Ag</b>	0,00005	<b>Cu</b>	0,0005	<b>Sb</b>	0,0005
<b>Al</b>	0,005	<b>Fe</b>	0,03	<b>Se</b>	0,005
<b>As</b>	0,0005	<b>K</b>	2	<b>Si</b>	0,05
<b>B</b>	0,05	<b>Li</b>	0,005	<b>Sn</b>	0,0005
<b>Ba</b>	0,00025	<b>Mg</b>	0,1	<b>Sr</b>	0,0005
<b>Be</b>	0,0025	<b>Mn</b>	0,00025	<b>Ti</b>	0,01
<b>Bi</b>	0,0025	<b>Mo</b>	0,00025	<b>Tl</b>	0,0005
<b>Ca</b>	0,05	<b>Na</b>	2	<b>U</b>	0,00005
<b>Cd</b>	0,00025	<b>Ni</b>	0,0025	<b>V</b>	0,005
<b>Co</b>	0,0005	<b>P</b>	0,3	<b>Zn</b>	0,005
<b>Cr</b>	0,0025	<b>Pb</b>	0,00025	---	---

### 7.2.6 Medición volumen de poro de las muestras de suelo

Para medir el volumen de poro se utilizó el método de imbibición, que consiste en sumergir el medio poroso completamente en un fluido durante suficiente tiempo para causar que el fluido penetre en todos los poros. La muestra es pesada antes y después de la imbibición. Estos dos pesos junto con la densidad del fluido permite la determinación del volumen de poro (Dávila, R., 2004).



# Arsenic concentration in topsoil of central Chile is associated with aberrant methylation of P53 gene in human blood cells: a cross-sectional study

Eva Madrid<sup>1</sup> · Isabel Gonzalez-Miranda<sup>2,3</sup> · Sergio Muñoz<sup>4</sup> · Carolina Rejas<sup>5</sup> · Felipe Cardemil<sup>6</sup> · Felipe Martínez<sup>7</sup> · Juan Pablo Cortes<sup>9</sup> · Maite Berasaluce<sup>1</sup> · Mario Párraga<sup>8</sup>

Received: 6 September 2021 / Accepted: 2 February 2022

© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2022

## Abstract

Gene expression can be modified in people who are chronically exposed to high concentrations of heavy metals. The soil surrounding the Ventanas Industrial Complex, located on the coastal zone of Puchuncaví and Quintero townships (Chile), contain heavy metal concentrations (As, Cu, Pb, Zn, among others) that far exceed international standards. The aim of this study was to determine the potential association of the heavy metals in soils, especially arsenic, with the status of methylation of four tumor suppressor genes in permanent residents in those townships. To study the methylation status in genes p53, p16, APC, and RASSF1A, we took blood samples from adults living in areas near the industrial complex for at least 5 years and compared it to blood samples from adults living in areas with normal heavy metal concentrations of soils. Results indicated that inhabitants of an area with high levels of heavy metals in soil have a significantly higher proportion of methylation in the promoter region of the p53 tumor suppressor gene compared with control areas (*p*-value: 0.0035). This is the first study to consider associations between heavy metal exposure in humans and aberrant DNA methylation in Chile. Our results suggest more research to support consistent decision-making on processes of environmental remediation or prevention of exposure.

**Keywords** DNA methylation · Epigenetics · Heavy metal · Soil pollution

## Introduction

In Chile, mining represents a major component of the overall economy, comprising 52% of total exports (OECD 2018). In the 1960s, the Ventanas Industrial Complex (VIC) linked to mining activities was built in the coastal zone of Quintero and

Puchuncaví in central Chile. VIC emitted heavy metal-rich particulate matter that was dispersed by the wind and deposited on the soil surrounding it from 1964 until 1992, when environmental regulations were established (Delgado and Serey 2002; Rueda-Holgado et al. 2016; González et al. 2014). As a result, the soil in this area has high concentrations of

Responsible Editor: Lotfi Aleya

✉ Eva Madrid  
eva.madrid@uv.cl

<sup>1</sup> Interdisciplinary Centre for Health Studies (CIESAL) - Escuela de Medicina, Universidad de Valparaíso, Viña del Mar, Valparaíso, Chile

<sup>2</sup> Centro Regional de Investigación e Innovación para la Sostenibilidad de la Agricultura y los Territorios Rurales (Ceres), Quillota, Valparaíso, Chile

<sup>3</sup> Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Vicerrectoría de Investigación y Estudios Avanzados, Valparaíso, Chile

<sup>4</sup> Department of Public Health-CIGES, Universidad de La Frontera, Temuco, Chile

<sup>5</sup> Department of Surgery, University Hospital Regensburg, Regensburg, Germany

<sup>6</sup> Department of Basic and Clinical Oncology, School of Medicine, Universidad de Chile, Santiago, Chile

<sup>7</sup> Facultad de Medicina, Escuela de Medicina, Universidad Andrés Bello, Viña del Mar, Chile

<sup>8</sup> Laboratorio de Biología Molecular, Centro de Investigaciones Biomédicas, Universidad de Valparaíso, Valparaíso, Chile

<sup>9</sup> Mental Health Unit, Hospital Carlos van Buren, Valparaíso, Chile

Published online: 21 February 2022

Springer

heavy metals (González et al. 2014; Ginocchio 2000), which has been shown to be a risk for humans living in the area (Salmani-Ghabeshi et al., 2016; Berasaluce et al. 2019; Tapiagatica et al. 2020). Chronic exposure by ingestion, inhalation, or dermal contact to high amounts of heavy metals in the soil, such as arsenic, chromium, nickel, and cadmium, among others, may lead to detrimental effects on health, including epigenetic changes—modifications of genetic material without modifications of the DNA sequence—such as methylation (Martinez-Zamudio and Ha 2011; Bitto et al. 2014). DNA methylation is a common mechanism of gene silencing that occurs on CpG islands—genomic regions located near or in gene transcription initiation sites (Hou et al. 2011; Moore et al. 2013). Whenever these methylated genes are responsible for coding a tumor suppressor protein, chronic exposure to heavy metals could predispose the carrier to human carcinogenesis. Aberrant methylation and the resulting silencing of a tumor suppressor gene may contribute to tumor initiation and progression (Gauthier et al. 2007; Tanemura et al. 2009; Venza et al. 2016), with the methylations accumulating in response to continuous exposure and persisting even in the absence of the conditions that led to the methylation (Richards 2006; Dolinoy et al. 2007; Anway et al. 2005).

The p53 pathway is upregulated when DNA damage is incurred. This can lead to either cell cycle arrest in order to permit DNA repair or the initiation of sequences leading to apoptosis, thus impeding the replication of damaged cells (Bourdon 2007; Christmann and Kaina 2019). p53 activity is frequently lost in human cancer, either by gene mutation or inactivation (Bourdon 2007; Christmann and Kaina 2019; Sabapathy and Lane 2018). Its mutation has been described as a key prognostic factor in several cancer types, including multiple myeloma, acute myelogenous leukemia, renal cell, and hepatocellular carcinomas (Liu et al. 2012; Knezović Florijan et al. 2019; Abdel-Aziz et al. 2009; Hunter and Sallman 2019).

Other studies have found that p16 has suspected involvement in growth arrest at G1/S, in damaged cells, in cell cycle control, and in the cellular response to genotoxic agents (Lewin, 2001; Sherr and Roberts 1999; Li et al. 2011). Adenomatous polyposis coli (APC) has been shown to be related to phosphorylation and ubiquitination of transcription factors associated with proliferation and RASSF1A in the maintenance of genomic stability and cell motility and invasion (Yang et al. 2006; Song et al. 2004; Vos et al. 2004; Dallol et al. 2005).

Despite data suggesting an association between heavy metal concentrations in soils in the abovementioned industrial area and effects on human health, no previous studies had provided empirical evidence. Therefore, the objective of this study was to determine the association between the heavy metal concentration in the soil surrounding the VIC and the methylation status in four tumor suppressor genes in permanent residents of the local townships.

## Materials and methods

### Study design

Although the contamination in the soil is polymetallic, background information indicates that among the metals present, only As, Ni, and Cr are proven carcinogens; for the rest of the metals present, there is insufficient evidence on carcinogenicity, or they are proven not to be carcinogenic (ATSDR 2007). Among these metals, according to previous evidence in the area, only As exceeds the international standard levels, specifically, the Italian Standard (20 mg/kg, Ministro Dell' Ambiente 1999). Therefore, based on As mapping, the sampling areas were defined. The Italian Standard was chosen as the reference value because Chile has no quality regulation for soil, and Italy has a geological background (orogeny) and a climate (dry summer, temperate climate) similar to the study area. It is worth mentioning that although a study of background levels of metals in the soil was carried out in the area, which gave a value (UCL 95%) of 12.8 mg/kg for As (PGS Chile 2015), no progress has yet been made in generating quality standards based on them. The values of the Italian standard are consistent with the background values identified.

Further, previous research has demonstrated that As correlates adequately with the remaining heavy metals ( $R^2 = 0.5–0.8$ ) (De Gregori et al. 2003), so its spatial distribution would be representative of the rest of them.

To select the human blood sampling areas, we measured the As concentration in the soil of the study area and, based on the results, generated a continuous map of the concentrations using geostatistical analysis.

Next, we conducted a cross-sectional study (Setia, 2016), using volunteers, to assess the methylation status of promoters from four selected genes, p53, p16, APC, and RASSF1A. The volunteers included inhabitants of areas with high concentrations of heavy metals in the soil and, for a control group, inhabitants of areas with normal concentrations of heavy metals.

### Ethics statement

The research protocol was approved by the ethics committee at the Hospital Dr. Gustavo Fricke Regional Health Service (CEC 46/2012). All research subjects were informed about the study and the sampling protocols, and they provided written consent.

### Area of study

The study took place in the area surrounding the VIC, which comprised two entire townships, Quintero and Puchuncaví, in Chile's Valparaíso region (Fig. 1). The sampling also

included a township south of Quintero and Puchuncaví, Concón. This third township was included because it comprised a large area with normal concentrations of heavy metals in the soil, where control blood samples could be collected.

**Sampling procedures**

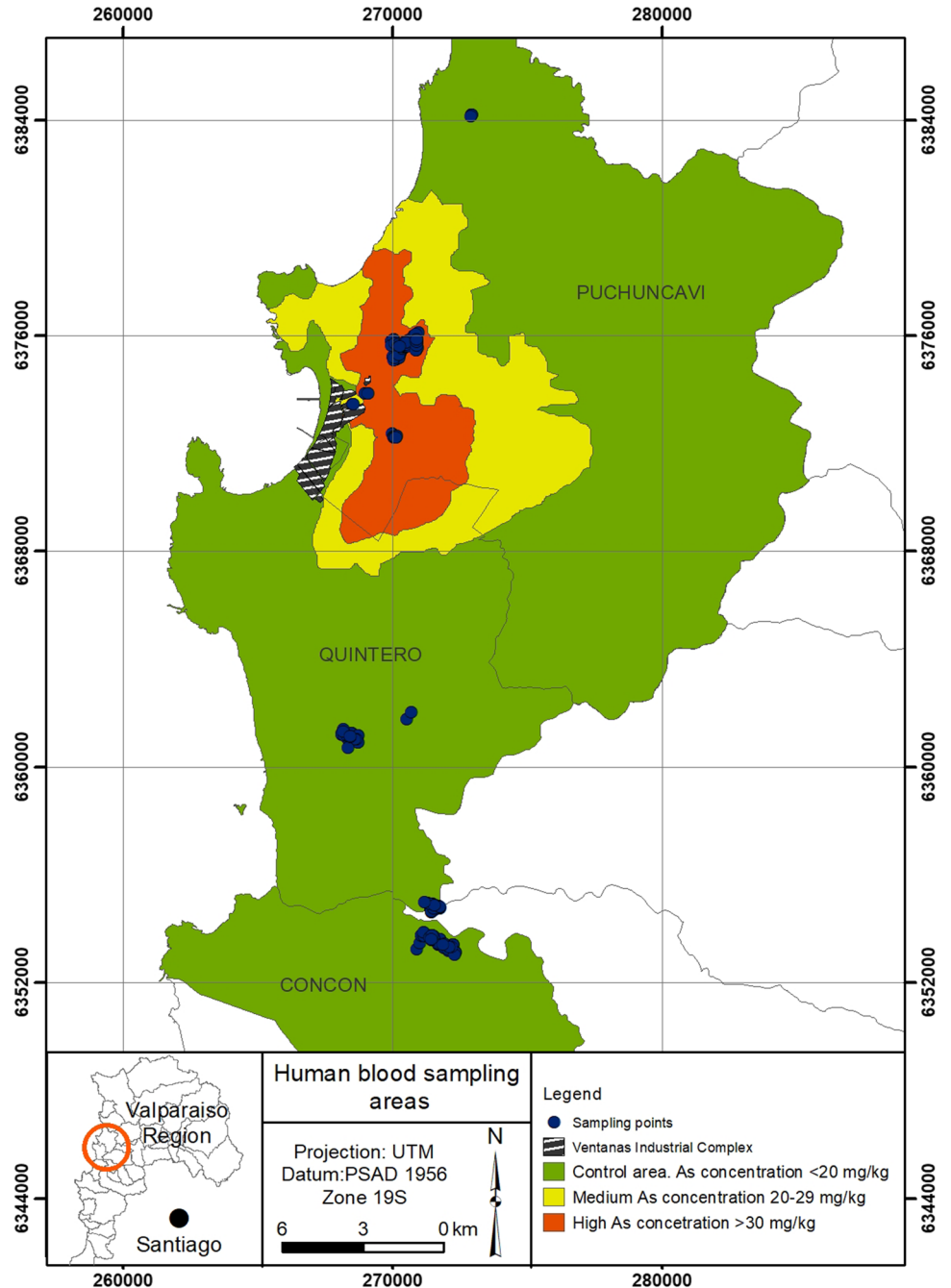
**Soil samples**

The study area was stratified by intersecting the study area boundaries with layers of variables related to potential

dissemination of contaminants (theoretical information about altitude, distance from main source, slope and wind direction) (following the methodology of Vasilakos et al. 2007; Gohm et al. 2009; Child et al. 2018). A total of 485 sampling units were defined in order to finally obtain a representative sample of the study area. This procedure was performed using GIS Software application Arc Map (10.7 version, ESRI Inc).

The field sampling campaign had a success rate of 70% (of all sampling units) and generated 340 final topsoil samples 0–15 cm deep and approximately 400 g. For each soil

**Fig. 1** Human blood sampling areas and sampling points



sample, geographic coordinates were recorded using GPS equipment (Garmin eTrex Summit).

### Blood samples

Based on the geostatistical analysis of the data, described in detail in “Geostatistical analysis and human blood sampling areas”, two types of blood sampling areas were defined: (1) “exposed” (i.e., high concentrations of heavy metals) and (2) “control” (low concentrations of heavy metals) (Fig. 1).

We then calculated the proper sample size for detecting a difference in methylation of 10% with a statistical power of 80% and a 5% significance level. The minimum sample size was 128 participants per group. A total of 280 individuals agreed to participate in the study—140 from the “exposed” area and 140 from the control area. The study participant inclusion criteria were (1) area resident for at least 5 years, (2) 18 years of age or older, and (3) the provision of informed consent. The criterion of 5 years of residence was chosen because the minimum time of exposure that generates epigenetic changes is not fully known. The authors studying epigenetic changes due to exposure to polluted air indicate that more than 1 year is considered long-term exposure (White et al. 2019; Prunicki, et al. 2018).

Random sampling was performed to ensure the homogeneity of the two groups was performed. Any differences between the exposed group and the control group with regard to demographic characteristics were assessed and controlled in the final statistical analysis as needed. The selected participants were visited at their homes and donated 15 mL of peripheral blood for the study. The blood samples were stored in ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) tubes, in a cooler, using dry ice to maintain the temperature at  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  until all samples were collected, and then analyzed (Chacón-Cortes and Griffiths 2014).

### Analysis

#### Soil analysis

Soil samples were dried for 48 h, at a temperature of  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , and then sieved through a 2-mm mesh. Then, samples were digested during 12 h in boiling nitric acid, followed by perchloric acid addition. In order to prevent volatilization of As during the digestion process, a Teflon stopper with 30-cm-long glass reflux tube was used (Verlinden 1982). Then, total concentrations of arsenic were assessed using atomic absorption spectrophotometry (AAS) (GBC Scientific Equipment PTY Ltd., Dandenong, Victoria, Australia; model 902) coupled with a hydride vapor generator (model VP100) following the procedure of Tapia-Gatica et al (2020). Quality assurance was performed using duplicate assessment and a certified reference soil sample (GRX-2)

obtained from the United States Geological Survey. The detection limit of As was 0.01 mg/kg.

### Geostatistical analysis and human blood sampling areas

Various geostatistical methods to generate a raster format map of the concentration of As in the soil were used. This procedure, the As concentration in soil, and the map of cancer risk assessment to As for children and adults were previously published in Tapia-Gatica et al. 2020.

Then, we defined two different blood sampling areas, one with normal concentration of As in soil and one with a high concentration. To depict these areas, we converted the original soil arsenic concentration raster surface to vector polygons, defining 4 categories of concentration.

The lower category, corresponding to the “control” area (normal soil arsenic concentration), was defined according to the criteria for acceptable concentration in soils of green and residential areas reported in the Italian Standard (20 mg/kg). The remaining 3 categories of soil As concentrations were defined as follows, based on the criteria for similar land surfaces: 21–30 mg/kg and 30–150 mg/kg. The category for the highest concentration ( $>30\text{ mg/kg}$ ) was selected to represent the exposed area.

In summary, we defined two different blood-sampling areas: (1) “exposed,” with a soil As concentration  $>30\text{ mg/kg}$  and (2) a control area, with a soil As concentration  $\leq 20\text{ mg/kg}$  (Fig. 1).

### DNA analysis

Genomic DNA (gDNA) was isolated from leukocytes using the High Pure PCR Template Preparation Kit (Roche, Mannheim, Germany), following the manufacturer’s protocol (Ghaheri et al. 2016). DNA concentration was determined using a NanoDrop ND-1000 spectrophotometer (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). Genomic DNA integrity of all of our clinical samples using gel electrophoresis was assessed.

To carry out the sodium bisulfite conversion, 1  $\mu\text{g}$  of DNA from each sample was modified with sodium bisulfite (SB). Bisulfite conversion was carried out using the EZ DNA Methylation Gold Kit (ZYMO Research Co., Orange, CA), according to the manufacturer’s instructions. The converted DNA was stored at  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  until used. Built-in controls to verify bisulfite conversion were used (Wojdacz et al., 2008).

Human placental genomic DNA (gDNA; Sigma-Aldrich) and Universal Methylated Human DNA Standard (ZYMO Research Co., Orange, CA) were used as fully unmethylated and fully methylated controls respectively (Dimitrakopoulos et al., 2012). Both controls underwent sodium bisulfite conversion, and a series of synthetic controls containing 0%, 1%, 10%, 50%, and 100% methylated DNA were prepared by spiking the fully methylated DNA control into the unmethylated (Wojdacz et al., 2008).



Real-time PCR was performed with the KapaHRM Fast master mix 2× (Kapa Biosystems; USA). Briefly, 1 μL (~100 ng) of SB converted DNA was added in the PCR reaction mix, which consisted of 1×PCR Buffer (Invitrogen, USA), 0.4 mM for each dNTP (Invitrogen, USA), 0.05 U/μL PlatinumW Taq DNA Polymerase (Invitrogen, USA), 0.25 μg/μL BSA (Sigma, Germany), 1×LCGreen Plus Dye (Idaho Technology, USA), 0.25 μM each primer (forward and reverse), and MgCl<sub>2</sub> (2.5 mM). dH<sub>2</sub>O was used to supplement up to 10μL. The primer set (Table 1) was designed using the National Center for Biotechnology Information (NCBI) web tool Primer-BLAST (Basic Local Alignment Search Tool), according to guidelines (Wojdacz et al., 2008). The real-time PCR protocol began with one cycle at 95 °C for 3 min followed by 50 cycles of 95 °C for 10 s and 65 °C for 30 s. Following PCR amplification, a re-annealing cycle consisting of 95 °C for 1 min and a rapid cooling to 70 °C for 1 min was introduced. All PCR reactions were performed in triplicate for each sample.

Then, High Resolution Melting Analysis was performed. Melting data acquisition began at 69 °C and ended in 95 °C, using a ramp rate of 0.3 °C/s. High Resolution Melting Analysis was also performed in the KapaHRM Fast master mix 2× (Kapa Biosystems Foster City, CA, USA). Data processing was performed using the EcoStudy 5.0 gene scanning software (Illumina, USA). The settings for data collection were 50 fluorescence acquisition points per degree centigrade resulting on a ramp rate of 0.01 °C/s. Comparing the peaks of the melting curve of an unknown sample with those of the controls gave the semi-quantitative estimation for the methylation level of that sample as reported before (Wojdacz et al. 2008; Wojdacz 2012).

### Statistical analysis

Complementary to the geostatistical analysis, the existence of differences in the concentrations of As, between the control and exposed area, was corroborated. This was done using a Student *t* test for independent samples after data normalization using ln (data with positive skewness)

**Table 1** Primers used in the study

Forward and reverse primers

p53forward: 5'-GGGTCTGGGCGGGTGAGTGA-3'  
 p53reverse: 5'-GCATCTTGACTGGGCTCCTGGG-3'  
 RASSF1A forward: 5'-CTTGAGGCCAGGAGTTTGAG-3'  
 RASSF1A reverse: 5'-AGTAGAGATGGGGTTCACCA-3'  
 p16 forward: 5'-CAGGRGGGAGGGTCTTCA-3'  
 p16 reverse: 5'-TGAGGCAGGAGAATCGCTTG-3'  
 APC forward: 5'-GGCGTTCCATTTAGTTACAAAGTTG-3'  
 APC reverse: 5'-GGTACTGAGGCATTCCATTCT-3'

and assuming different variances between groups. A *p*-value of <0.05 was considered to be statistically significant.

We expressed the degree of methylation as the percentage of methylated cytosines (% 5mC). Participants were categorized as free of any methylation versus any degree of methylation in each of the genes we assessed. All reported *p*-values are from two-sided tests. A *p*-value of <0.05 was considered to be statistically significant.

In the inferential analysis, for all continuous variables, we used the Student's *t* test or the Mann–Whitney–Wilcoxon test, depending on the assumptions met by the collected data. When comparing two categorical variables, the chi-square test was used. To control for potential confounders, a multivariate logistic regression model was fitted, controlling for age, smoking status, and years of residence.

Statistical analyses were performed using SPSS Statistic 20 (IBM Corp. 2011).

## Results

### Soil contamination of the study area

The results indicated that 17% of the total study area presents As concentrations in the soil that exceed the acceptable limits according to the Italian standard (20 mg/kg). In this area, there are 7 rural towns populated with approximately 2140 inhabitants (INE 2019). The mean As concentration in soils of the control area was 16 ± 10.9 mg/kg, while in the exposed area it was 33 ± 25.2 mg/kg. The statistical analyses indicate significant differences between both sampling areas (*p* = 0.00).

### Study subjects characterization

The sample of human volunteers consisted of 280 participants—140 from the exposed area and 140 from the control area. The baseline characteristics of both groups were comparable, except age of participants and length of time they had been living in the areas of exposure, which were both higher in the exposed area (Table 2). For age, duration of residence in the area, number of cigarettes smoked per day, the Student's *t* test was used, and for sex and smoking habits, Fisher's exact test was used.

### Gene methylation

Of the four genes assessed in this study, p53 was associated with a higher proportion of methylation in its promoter region in inhabitants of areas with high concentrations of heavy metals in soil compared to control areas (Table 3). Results showed a statistically significant difference for p53 methylation in the exposed area (16.4) compared to the

**Table 2** Baseline characteristics of the study participants

Characteristics	Control area <i>n</i> = 140	Exposed area <i>n</i> = 140	<i>p</i> -value
Age (years old)	46.83 ± 13.5	53.67 ± 15.2	0.0001*
Sex (% males)	58 M (41%)	62 M (44%)	0.717
Smoking habits	68 smokers (56%)	64 smokers (53%)	0.796
Duration of residence in area (years)	27 ± 15.7	36.9 ± 20.1	0.001*
Cigarette consumption (per day)	4.9 ± 5.4	6.3 ± 6	0.10

\*Values for statistical differences are based on the Student's *t* test or Fisher's exact test depending on the assumptions met by the collected data

**Table 3** Gene methylation compared by area of exposure, expressed in proportion of CpG islands methylated

Gene	Control area <i>n</i> = 140	Exposed area <i>n</i> = 140	<i>p</i> -value
p53	9.36 ± 17.5	16.4 ± 22	0.0035*
p16	47.2 ± 41.5	43.3 ± 38.9	0.41
APC	25.2 ± 22.6	25.6 ± 21.5	0.89
RASSF1A	18.3 ± 18.7	19 ± 19.2	0.75

\*Values for statistical differences are based on the two-tailed Student's *t* test

control area (9.36), with a *p*-value of 0.0035. There was no significant association between heavy metal concentration in soil and the p16, APC, and RASSF1A tumor-suppressor genes.

The methylation status of the participants was classified into two groups: (1) participants with no methylation in their promoter region and (2) participants with any degree of methylation in their promoter region. The crude odds ratio (OR) of presenting any degree of p53 methylation in the exposed area was 1.94 (95% confidence interval (CI): 1.20–3.10) (Table 4).

To reduce the influence of confounders such as age and smoking habits, a multivariate model was used (Table 5). The adjusted OR for this association was 2.16 (95% CI: 1.28–3.65, *p* = 0.012), after adjusting by confounders (duration of residence, smoking habits, age).

Living in an exposed area increased the chance of presenting p53 methylation, with an OR adjusted for age and smoking of 2.16 (95% CI: 1.28–3.65, *p* = 0.012), adjusting for a history of current or previous smoking habits and age.

## Discussion

Our study demonstrates that permanent inhabitants of an area with high levels of As and other heavy metals in soil show a significantly higher proportion of methylated CpG islands in the promoter region of p53 tumor suppressor gene compared with control areas. This is the first study

**Table 4** Proportion of participants with no methylation in their promoter region

Gene	Control area <i>n</i> = 140	Exposed area <i>n</i> = 140	<i>p</i> -value
p53	82 (58.6%)	53 (37.9%)	0.0001*
p16	19 (13.6%)	26 (18.6%)	0.255
APC	23 (16.4%)	21 (15%)	0.743
RASSF1A	35 (25%)	37 (26.4%)	0.784

\*Values for statistical difference are based on Fisher's exact test

**Table 5** Multiple logistic regressions for p53 gene (methylation versus non-methylation)

Exposure variables	Beta coefficient (95% CI)	OR (95% CI)	<i>p</i> -value
Duration of residence in exposed area	0.77 (0.24, 1.3)	2.16 (1.28, 3.65)	0.004*
Smoking habits	0.05 (− 0.46, 0.57)	1.05 (0.62, 1.77)	0.839
> 65 years old	− 0.17 (− 0.90, 0.55)	0.84 (0.41, 1.74)	0.637
Constant (alpha)	− 0.23 (− 0.7, 0.24)	0.79 (0.50, 1.27)	0.339

CI confidence interval, OR odds ratio

to consider associations between heavy metal exposure in humans and DNA methylation in the Quintero and Puchuncaví townships in Chile.

Changes caused by heavy metals have been reviewed by different authors (Fragou et al., 2011, Cheng et al. 2012, Ho et al. 2012; Bailey and Fry 2014; Cardenas et al. 2017; Vaiserman and Lushchak 2021). Our results support existing evidence that human exposure to heavy metals can cause epigenetic changes in important tumor-suppressor genes, such as hypermethylation of promoter CpG islands of the p53 gene (Jones and Laird 1999). Previous studies have reported a dose–response relationship with hypermethylation—a mechanism that has been proposed as an explanation for hotspot mutations in the p53 gene. Mutations in the p53 gene are present in 50–60% of human cancers, and

this promotes genetic instability as well as the acquisition of additional mutations, as p53 plays a central role in the response to DNA-damaging agents, such as carcinogens (Chanda et al. 2006, Baugh et al. 2018).

When all p53 missense mutations in the DNA-binding domain are examined, there is a correlation between the frequency of p53 mutant alleles and the altered structure of the mutant protein (Baugh et al. 2018; Mitra et al. 2020 and references therein).

The evidence for significant correlations between this gene methylation and human exposure to heavy metals in the studied areas suggests that more attention should be focused on assessing the public health impact of this exposure in both the Quintero and Puchuncaví townships in Chile. It is particularly relevant given the fact that methylation changes can occur with in utero exposure, persist over time, and continue to accumulate with frequent exposure to heavy metals, even in the absence of the conditions that originally favored their development (Richards 2006; Dolinoy et al. 2007; Anway et al. 2005; Intarasunanont et al. 2012; Guo et al. 2018; Bjørklund et al. 2018).

Regarding this last point, it should be taken into consideration that since the appearance of the first environmental regulations in 1991, the rate of metal deposition in soils has decreased significantly (González et al. 2014; Ministerio de Minería, 1992). However, despite the evolution of environmental regulations and corporate responsibility, no measures have been taken to remedy the environmental impact of heavy metals already accumulated for almost 40 years of unregulated emissions (Arellano 2017). Furthermore, the metals contained in the soils of the study area have very little mobility within the soil profile concentrating in the first 15 cm. (Neaman et al. 2009; De Gregori et al. 2004). These characteristics added to the drought that has been affecting the region for more than 10 years are unfavorable for the inhabitants that continue to be exposed to metals. Considering these facts and the results of this research, we strongly recommend the implementation of an environmental remediation program focused on reducing as much as possible the human exposure to soils with high levels of heavy metals.

One weakness of this study is the observational nature of the collected data, which makes it difficult to reliably establish the mechanism and source of contamination and limits interpretation of our main finding to association rather than causation. Although it is clear that heavy metals were emitted by the smelter in the VIC (Parra et al. 2014), the presence of other compounds, such as SO<sub>2</sub>, from other companies, such as the thermoelectric plants, could have enhanced the availability of the metals by acidifying the soil, while also causing loss of sensitive vegetation and thus facilitating erosive processes, which have become a serious problem because they facilitate the resuspension of the contaminated dust (Ginocchio et al. 2004; Muena et al. 2010).

The main strengths of this study include the interdisciplinary nature of the work, from sampling soil and human subjects at the same time. We used a large sample size and a multiple logistic regression to adjust the established association for confounders.

Although various media outlets and scientific publications have reported the potential health harms to humans in the region from heavy metal concentrations in the soil (e.g., Salmani-Ghabeshi et al. 2016, Berasaluce et al. 2019, Tapia-Gatica et al. 2020), this study is the first to find evidence of an association between human health and soil contamination in the area surrounding the VIC.

We believe that future studies should take into account the importance of different environmental media and pathways of human exposure to heavy metals, different vulnerable groups, and the potential association with morbidities, especially malignancies.

## Conclusion

The results of this study suggest that the environmental pollution in the townships of Quintero and Puchuncaví in Chile has induced epigenetic changes in the genome of its inhabitants. According to these results, gene p53 and its aberrant methylation is associated with duration of residence in an area with higher heavy metal concentration in soil.

**Author contribution** Conceptualization: EM, SM, IG.

Project administration: EM, IG.

Methodology: FM, EM, FC, SM, MB, CR.

Data curation: CR, EM, IG, MP.

Writing Original draft: EM, MB, IG, JPC.

Review and editing: All authors.

**Funding** This study was supported by the Direction of Research Universidad de Valparaíso under Grant CIDI8 Interdisciplinary Centre for Health Studies.

**Data availability** The datasets generated and/or analyzed during the current study are not publicly available but are available from the corresponding author on reasonable request.

## Declarations

**Ethics approval and consent to participate** The research protocol was approved by the ethics committee at the Hospital Dr. Gustavo Fricke Regional Health Service (CEC 46/2012). All research subjects were informed about the study and the sampling protocols and each one provided written consent.

**Consent for publication** Not applicable.

**Conflict of interest** The authors declare no competing interests.

## References

- Abdel-Aziz MM, Lotfy M, El-Kady IM, Abozaid M (2009) Mutant p53 protein in the serum of patients with colorectal cancer: correlation with the level of carcinoembryonic antigen and serum epidermal growth factor receptor. *Cancer Detect Prev* 32(4):329–335. <https://doi.org/10.1016/j.cdp.2005.10.006>
- Anway MD, Cupp AS, Uzumcu M, Skinner MK (2005) Epigenetic transgenerational actions of endocrine disruptors and male fertility. *Science* 308(5727):1466–1469. <https://doi.org/10.1126/science.1108190>
- Arellano N (2017) Arsénico sobre Puchuncaví: metabolismo de la minería y sufrimiento ambiental. *Rev Iberoam Vitic Agroind Rural (Rivar)* 10(3):71–91. (link)
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) (2007). Toxicological profile for arsenic. U.S. Department of Health and Human Services. Retrieved April 4th, 2021, from <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2.pdf>
- Bailey KA, Fry RC (2014) Arsenic-associated changes to the epigenome: what are the functional consequences? *Curr Environ Health Rep* 1(1):22–34. <https://doi.org/10.1007/s40572-013-0002-8>
- Baugh EH, Ke H, Levine AJ, Bonneau RA, Chan CS (2018) Why are there hotspot mutations in the TP53 gene in human cancers? *Cell Death Differ* 25(1):154–160. <https://doi.org/10.1038/cdd.2017.180>
- Berasaluce M, Mondaca P, Schuhmacher M, Bravo M, Sauvé S, Navarro-Villaruel C, Dovletyarova EA, Neaman A (2019) Soil and indoor dust as environmental media of human exposure to As, Cd, Cu, and Pb near a copper smelter in central Chile. *J Trace Elem Med Biol* 54:156–162. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2019.04.006>
- Bitto A, Pizzino G, Irrera N, Galfo F, Squadrito F (2014) Epigenetic modifications due to heavy metals exposure in children living in polluted areas. *Curr Genomics* 15(6):464–468. <https://doi.org/10.2174/138920291506150106153336>
- Bjørklund G, Aaseth J, Chirumbolo S, Urbina MA, Uddin R (2018) Effects of arsenic toxicity beyond epigenetic modifications. *Environ Geochem Health* 40(3):955–965. <https://doi.org/10.1007/s10653-017-9967-9>
- Bourdon JC (2007) p53 and its isoforms in cancer. *Br J Cancer* 97(3):277–282. <https://doi.org/10.1038/sj.bjc.6603886>
- Cardenas A, Rifas-Shiman SL, Agha G, Hivert MF, Litonjua AA, DeMeo DL, Lin X, Amarasiwardena CJ, Oken E, Gillman MW, Baccarelli AA (2017) Persistent DNA methylation changes associated with prenatal mercury exposure and cognitive performance during childhood. *Sci Rep* 7(1):288. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-00384-5>
- Chacon-Cortes D, Griffiths L (2014) Methods for extracting genomic DNA from whole blood samples: current perspectives. *J Bioreposit Sci Appl Med*. <https://doi.org/10.2147/BSAM.S46573>
- Chanda S, Dasgupta UB, GuhaMazumder D, Gupta M, Chaudhuri U, Lahiri S, Das S, Ghosh N, Chatterjee D (2006) DNA hypermethylation of promoter of Gene p53 and p16 in arsenic-exposed people with and without malignancy. *Toxicol Sci* 89(2):431–437. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfj030>
- Cheng TF, Choudhuri S, Muldoon-Jacobs K (2012) Epigenetic targets of some toxicologically relevant metals: a review of the literature. *J Appl Toxicol*: JAT 32(9):643–653. <https://doi.org/10.1002/jat.2717>
- Child AW, Moore BC, Vervoort JD, Beutel MW (2018) Tracking long-distance atmospheric deposition of trace metal emissions from smelters in the upper Columbia River valley using Pb isotope analysis of lake sediments. *Environ Sci Pollut Res Int* 25(6):5501–5513. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0914-1>
- Christmann M, Kaina B (2019) Epigenetic regulation of DNA repair genes and implications for tumor therapy. *Mutat Res/Rev Mutat Res* 780:15–28. <https://doi.org/10.1016/j.mrrev.2017.10.001>
- Dallol A, Agathangelou A, Tommasi S, Pfeifer GP, Maher ER, Latif F (2005) Involvement of the RASSF1A tumor suppressor gene in controlling cell migration. *Can Res* 65(17):7653–7659. <https://doi.org/10.1158/0008-5472.can-05-0247>
- De Gregori I, Fuentes E, Rojas M, Pinochet H, Potin-Gautier M (2003) Monitoring of copper, arsenic and antimony levels in agricultural soils impacted and non-impacted by mining activities, from three regions in Chile. *J Environ Monit* 5:287–295. <https://doi.org/10.1039/b211469k>
- De Gregori I, Fuentes E, Olivares M, Pinochet H (2004) Extractable copper, arsenic and antimony by EDTA solution form agriculture Chilean soils and its transfer to alfalfa plants (*Medicago sativa* L.). *J Environ Monit* 6(1):38–47. <https://doi.org/10.1039/b304840c>
- Delgado L, Serey I (2002) Distribución del cobre en ecosistemas forestales de tipo mediterráneo. *Rev Chil Hist Nat* 75:557–565. <https://doi.org/10.4067/S0716-078X2002000300007>
- Dimitrakopoulos L, Vorkas PA, Georgoulas V, Lianidou ES (2012) A closed-tube methylation-sensitive high resolution melting assay (MS-HRMA) for the semi-quantitative determination of CST6 promoter methylation in clinical samples. *BMC Cancer* 12(1):486. <https://doi.org/10.1186/1471-2407-12-486>
- Dolinoy DC, Weidman JR, Jirtle RL (2007) Epigenetic gene regulation: linking early developmental environment to adult disease. *Reprod Toxicol (Elmsford, N.Y.)* 23(3):297–307. <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2006.08.012>
- Fragou D, Fragou A, Kouidou S, Njau S, Kovatsi L (2011) Epigenetic mechanisms in metal toxicity. *Toxicol Mech Methods* 21(4):343–352. <https://doi.org/10.3109/15376516.2011.557878>
- Gauthier ML, Berman HK, Miller C, Kozakeiwicz K, Chew K, Moore D, Rabban J, Chen YY, Kerlikowske K, Tlsty TD (2007) Abrogated response to cellular stress identifies DCIS associated with subsequent tumor events and defines basal-like breast tumors. *Cancer Cell* 12(5):479–491. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.10.017>
- Ghaheeri M, Kahrizi D, Yari K, Babaie A, Suthar RS, Kazemi E (2016) A comparative evaluation of four DNA extraction protocols from whole blood sample. *Cell Mol Biol (Noisy-le-grand)* 62(3):120–124. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/27064884/>
- Ginocchio R (2000) Effects of a copper smelter on a grassland community in the Puchuncaví Valley, Chile. *Chemosphere* 41(1–2):15–23. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00385-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00385-9)
- Ginocchio R, Carvallo G, Toro I, Bustamante E, Silva Y, Sepúlveda N (2004) Micro-spatial variation of soil metal pollution and plant recruitment near a copper smelter in central Chile. *Environ Pollut* 127(3):343–352. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2003.08.020>
- Gohm A, Harnisch F, Vergeiner J, Obleitner F, Schnitzhofer R, Hansel A, Fix A, Neininger B, Emeis S, Schäfer K (2009) Air pollution transport in an alpine valley: results from airborne and ground-based observations. *Bound-Layer Meteorol* 131(3):441–463. <https://doi.org/10.1007/s10546-009-9371-9>
- González I, Neaman A, Rubio P, Cortés A (2014) Spatial distribution of copper and pH in soils affected by intensive industrial activities in Puchuncaví and Quintero, central Chile. *J Soil Sci Plant Nutr* 14:943–953. <https://doi.org/10.4067/S0718-95162014005000074>
- Guo X, Chen X, Wang J, Liu Z, Gaile D, Wu H, Yu G, Mao G, Yang Z, Di Z, Guo X, Cao L, Chang P, Kang B, Chen J, Gao W, Ren X (2018) Multi-generational impacts of arsenic exposure on genome-wide DNA methylation and the implications for arsenic-induced skin lesions. *Environ Int* 119:250–263. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.06.024>
- Ho SM, Johnson A, Tarapore P, Janakiram V, Zhang X, Leung YK (2012) Environmental epigenetics and its implication on disease



- risk and health outcomes. *ILAR J* 53(3–4):289–305. <https://doi.org/10.1093/ilar.53.3-4.289>
- Hou L, Zhang X, Wang D, Baccarelli A (2011) Environmental chemical exposures and human epigenetics. *Int J Epidemiol* 41(1):79–105. <https://doi.org/10.1093/ije/dyr154>
- Hunter AM, Sallman DA (2019) Current status and new treatment approaches in TP53 mutated AML. *Best Pract Res Clin Haematol* 32(2):134–144. <https://doi.org/10.1016/j.beha.2019.05.004>
- IBM Corp. (2011) Released 2013. IBM SPSS Statistics for Windows, Version 22.0. Armonk, NY: IBM Corp
- INE (Instituto Nacional de Estadística) (2019) *Ciudades, pueblos, aldeas y caseríos*. Instituto Nacional de Estadísticas. Retrieved May 8, 2020, from [https://geoarchivos.ine.cl/File/pub/Cd\\_Pb\\_Al-Cs\\_2019.pdf](https://geoarchivos.ine.cl/File/pub/Cd_Pb_Al-Cs_2019.pdf)
- Intarasunanont P, Navasumrit P, Waraprasit S, Chaisatra K, Suk WA, Mahidol C, Ruchirawat M (2012) Effects of arsenic exposure on DNA methylation in cord blood samples from newborn babies and in a human lymphoblast cell line. *Environ Health: Glob Access Sci Sour* 11:31. <https://doi.org/10.1186/1476-069X-11-31>
- Jones PA, Laird PW (1999) Cancer-epigenetics comes of age. *Nat Genet* 21(2):163–167. <https://doi.org/10.1038/5947>
- Knezović Florijan M, Ozretić P, Bujak M, Pezzè L, Ciribilli Y, Kaštelan Ž, Slade N, Hudolin T (2019) The role of p53 isoforms' expression and p53 mutation status in renal cell cancer prognosis. *Urol Oncol* 37(9):578.e571–578.e510. <https://doi.org/10.1016/j.urolonc.2019.03.007>
- Lewin B (2001) *Genes VII*. Oxford University Press, España
- Li J, Poi MJ, Tsai MD (2011) Regulatory mechanisms of tumor suppressor P16(INK4A) and their relevance to cancer. *Biochemistry* 50(25):5566–5582. <https://doi.org/10.1021/bi200642e>
- Liu J, Ma Q, Zhang M, Wang X, Zhang D, Li W, Wang F, Wu E (2012) Alterations of TP53 are associated with a poor outcome for patients with hepatocellular carcinoma: evidence from a systematic review and meta-analysis. *Eur J Cancer (Oxford, England:1990)* 48(15):2328–2338. <https://doi.org/10.1016/j.ejca.2012.03.001>
- Martinez-Zamudio R, Ha HC (2011) Environmental epigenetics in metal exposure. *Epigenetics* 6(7):820–827. <https://doi.org/10.4161/epi.6.7.16250>
- Ministerio de Minería (1992) Aprueba plan de descontaminación del complejo industrial las Ventanas propuesto conjuntamente por la Empresa Nacional de Minería, Fundación y Refinería las Ventanas y la Planta Termoeléctrica de Chilgener A.A., en los términos que se indican. Ministerio de Minería. Retrieved May 8, 2020, from <https://www.leychile.cl/Navegar?idNorma=11529>
- Ministro Dell' Ambiente (1999) Regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati. *Gazzetta Ufficiale*. Retrieved April 4th, 2021, from [https://st.ilsolo24ore.com/art/SoleOnline4/Speciali/2006/documenti\\_lunedì/08ottobre2007/DM\\_471\\_1999.pdf?cmd%3Dart](https://st.ilsolo24ore.com/art/SoleOnline4/Speciali/2006/documenti_lunedì/08ottobre2007/DM_471_1999.pdf?cmd%3Dart)
- Mitra A, Chatterjee S, Gupta DK (2020) Environmental arsenic exposure and human health risk. In: Fares A, Singh S (eds) *Arsenic Water Resources Contamination. Advances in Water Security*. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-21258-2\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-030-21258-2_5)
- Moore LD, Le T, Fan G (2013) DNA methylation and its basic function. *Neuropsychopharmacology: Off Publ Am Coll Neuropsychopharmacol* 38(1):23–38. <https://doi.org/10.1038/npp.2012.112>
- Muena V, González I, Neaman A (2010) Efectos del encalado y la fertilización nitrogenada sobre el desarrollo de *Oenothera affinis* en un suelo afectado por la minería del cobre. *J Soil Sci Plant Nutr* 10(2):102–114. [https://doi.org/10.4067/S0718-27912010000200002\(link\)](https://doi.org/10.4067/S0718-27912010000200002(link))
- Neaman A, Reyes L, Trolard F, Bourrié G, Sauvé S (2009) Copper mobility in contaminated soils of the Puchuncaví valley, central Chile. *Geoderma* 150(3–4):359–366. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.02.017>
- Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OECD) (2018) *OECD Economic Surveys: Chile 2018*. OECD
- Parra S, Bravo MA, Quiroz W, Moreno T, Karanasiou A, Font O, Vidal V, Cereceda F (2014) Distribution of trace elements in particle size fractions for contaminated soils by a copper smelting from different zones of the Puchuncaví Valley (Chile). *Chemosphere* 111:513–521. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.127>
- PGS Chile (Proyectos Geo Sustentables Chile) (2015) Muestreo de suelos para las comunas de Quintero y Puchuncaví, región de Valparaíso. In Ministerio de Medio Ambiente (MMA), pp. 116. Santiago, Chile
- Prunicki M, Stell L, Dinakarpanian D, de Planell-Saguer M, Lucas RW, Hammond SK, Balmes J, Zhou X, Paglino T, Sabatti C, Miller R, Nadeau K (2018) Exposure to NO<sub>2</sub>, CO, and PM<sub>2.5</sub> is linked to regional DNA methylation differences in asthma. *Clin Epigenet* 10(1):2. <https://doi.org/10.1186/s13148-017-0433-4>
- Richards EJ (2006) Inherited epigenetic variation—revisiting soft inheritance. *Nat Rev Genet* 7(5):395–401. <https://doi.org/10.1038/nrg1834>
- Rueda-Holgado F, Calvo-Blázquez L, Cereceda-Balic F, Pinilla-Gil E (2016) Temporal and spatial variation of trace elements in atmospheric deposition around the industrial area of Puchuncaví-Ventanas (Chile) and its influence on exceedances of lead and cadmium critical loads in soils. *Chemosphere* 144:1788–1796. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.079>
- Sabapathy K, Lane DP (2018) Therapeutic targeting of p53: all mutants are equal, but some mutants are more equal than others. *Nat Rev Clin Oncol* 15(1):13–30. <https://doi.org/10.1038/nrclinonc.2017.151>
- Salmani-Ghabeshi S, Palomo-Marín MR, Bernalte E, Rueda-Holgado F, Miró-Rodríguez C, Cereceda-Balic F, Fadic X, Vidal V, Funes M, Pinilla-Gil E (2016) Spatial gradient of human health risk from exposure to trace elements and radioactive pollutants in soils at the Puchuncaví-Ventanas industrial complex, Chile. *Environ Pollut* 218:322–330. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.07.007>
- Setia MS (2016) *Methodology Series Module 3: cross-sectional studies*. *Indian J Dermatol* 61(3):261–264. <https://doi.org/10.4103/0019-5154.182410>
- Sherr CJ, Roberts JM (1999) CDK inhibitors: positive and negative regulators of G1-phase progression. *Genes Dev* 13(12):1501–1512. <https://doi.org/10.1101/gad.13.12.1501>
- Song MS, Song SJ, Ayad NG, Chang JS, Lee JH, Hong HK, Lee H, Choi N, Kim J, Kim H, Kim JW, Choi EJ, Kirschner MW, Lim DS (2004) The tumour suppressor RASSF1A regulates mitosis by inhibiting the APC-Cdc20 complex. *Nat Cell Biol* 6(2):129–137. <https://doi.org/10.1038/ncb1091>
- Tanemura A, Terando AM, Sim MS, van Hoesel AQ, de Maat MF, Morton DL, Hoon DS (2009) CpG island methylator phenotype predicts progression of malignant melanoma. *Clin Cancer Res* 15(5):1801–1807. <https://doi.org/10.1158/1078-0432.ccr-08-1361>
- Tapia-Gatica J, Gonzalez-Miranda I, Salgado E, Bravo MA, Tessini C, Dovletyarova EA, Paltseva AA, Neaman A (2020) Advanced determination of the spatial gradient of human health risk and ecological risk from exposure to As, Cu, Pb, and Zn in soils near the Ventanas Industrial Complex (Puchuncaví, Chile). *Environ Pollut (Barking, Essex: 1987)* 113488. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113488>
- Vaiserman A, Lushchak O (2021) DNA methylation changes induced by prenatal toxic metal exposure: An overview of epidemiological evidence. *Environ Epigenet* 7(1):dvab007. <https://doi.org/10.1093/eep/dvab007>
- Vasilakos C, Pateraki S, Veros D, Maggos T, Michopoulos J, Saraga D, Helmig CG (2007) Temporal determination of heavy metals

- in PM<sub>2.5</sub> aerosols in a suburban site of Athens, Greece. *J Atmos Chem* 57(1):1–17. <https://doi.org/10.1007/s10874-006-9058-2>
- Venza M, Visalli M, Catalano T, Biondo C, Beninati C, Teti D, Venza I (2016) DNA methylation-induced E-cadherin silencing is correlated with the clinicopathological features of melanoma. *Oncol Rep* 35(4):2451–2460. <https://doi.org/10.3892/or.2016.4618>
- Verlinden M (1982) On the acid decomposition of human blood and plasma for the determination of selenium. *Talanta* 29:875e882. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(82\)80260-9](https://doi.org/10.1016/0039-9140(82)80260-9)
- Vos MD, Martinez A, Elam C, Dallol A, Taylor BJ, Latif F, Clark GJ (2004) A role for the RASSF1A tumor suppressor in the regulation of tubulin polymerization and genomic stability. *Can Res* 64(12):4244–4250. <https://doi.org/10.1158/0008-5472.can-04-0339>
- White AJ, Kresovich JK, Keller JP, Xu Z, Kaufman JD, Weinberg CR, Sandler DP (2019) Air pollution, particulate matter composition and methylation-based biologic age. *Environ Int* 132:105071. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105071>
- Wojdacz TK (2012) Methylation-sensitive high-resolution melting in the context of legislative requirements for validation of analytical procedures for diagnostic applications. *Expert Rev Mol Diagn* 12(1):39–47. <https://doi.org/10.1586/erm.11.88>
- Wojdacz TK, Dobrovic A, Hansen LL (2008) Methylation-sensitive high-resolution melting. *Nat Protoc* 3(12):1903–1908. <https://doi.org/10.1038/nprot.2008.191>
- Yang J, Zhang W, Evans PM, Chen X, He X, Liu C (2006) Adenomatous polyposis coli (APC) differentially regulates beta-catenin phosphorylation and ubiquitination in colon cancer cells. *J Biol Chem* 281(26):17751–17757. <https://doi.org/10.1074/jbc.M600831200>

**Publisher's note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

## Terms and Conditions

Springer Nature journal content, brought to you courtesy of Springer Nature Customer Service Center GmbH (“Springer Nature”).

Springer Nature supports a reasonable amount of sharing of research papers by authors, subscribers and authorised users (“Users”), for small-scale personal, non-commercial use provided that all copyright, trade and service marks and other proprietary notices are maintained. By accessing, sharing, receiving or otherwise using the Springer Nature journal content you agree to these terms of use (“Terms”). For these purposes, Springer Nature considers academic use (by researchers and students) to be non-commercial.

These Terms are supplementary and will apply in addition to any applicable website terms and conditions, a relevant site licence or a personal subscription. These Terms will prevail over any conflict or ambiguity with regards to the relevant terms, a site licence or a personal subscription (to the extent of the conflict or ambiguity only). For Creative Commons-licensed articles, the terms of the Creative Commons license used will apply.

We collect and use personal data to provide access to the Springer Nature journal content. We may also use these personal data internally within ResearchGate and Springer Nature and as agreed share it, in an anonymised way, for purposes of tracking, analysis and reporting. We will not otherwise disclose your personal data outside the ResearchGate or the Springer Nature group of companies unless we have your permission as detailed in the Privacy Policy.

While Users may use the Springer Nature journal content for small scale, personal non-commercial use, it is important to note that Users may not:

1. use such content for the purpose of providing other users with access on a regular or large scale basis or as a means to circumvent access control;
2. use such content where to do so would be considered a criminal or statutory offence in any jurisdiction, or gives rise to civil liability, or is otherwise unlawful;
3. falsely or misleadingly imply or suggest endorsement, approval, sponsorship, or association unless explicitly agreed to by Springer Nature in writing;
4. use bots or other automated methods to access the content or redirect messages
5. override any security feature or exclusionary protocol; or
6. share the content in order to create substitute for Springer Nature products or services or a systematic database of Springer Nature journal content.

In line with the restriction against commercial use, Springer Nature does not permit the creation of a product or service that creates revenue, royalties, rent or income from our content or its inclusion as part of a paid for service or for other commercial gain. Springer Nature journal content cannot be used for inter-library loans and librarians may not upload Springer Nature journal content on a large scale into their, or any other, institutional repository.

These terms of use are reviewed regularly and may be amended at any time. Springer Nature is not obligated to publish any information or content on this website and may remove it or features or functionality at our sole discretion, at any time with or without notice. Springer Nature may revoke this licence to you at any time and remove access to any copies of the Springer Nature journal content which have been saved.

To the fullest extent permitted by law, Springer Nature makes no warranties, representations or guarantees to Users, either express or implied with respect to the Springer nature journal content and all parties disclaim and waive any implied warranties or warranties imposed by law, including merchantability or fitness for any particular purpose.

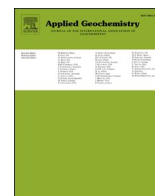
Please note that these rights do not automatically extend to content, data or other material published by Springer Nature that may be licensed from third parties.

If you would like to use or distribute our Springer Nature journal content to a wider audience or on a regular basis or in any other manner not expressly permitted by these Terms, please contact Springer Nature at

[onlineservice@springernature.com](mailto:onlineservice@springernature.com)

Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Applied Geochemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/apgeochem](http://www.elsevier.com/locate/apgeochem)

## A comparative study of soil metal concentrations in Chilean urban parks using four pollution indexes

Alejandra S. Vega<sup>a,\*</sup>, Guillermo Arce<sup>a</sup>, Javier I. Rivera<sup>a</sup>, Sara E. Acevedo<sup>b</sup>,  
Sonia Reyes-Paecke<sup>a,c</sup>, Carlos A. Bonilla<sup>a,b</sup>, Pablo Pastén<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Centro de Desarrollo Urbano Sustentable CEDEUS, Pontificia Universidad Católica de Chile, El Comendador, 1916, Providencia, Santiago, Chile

<sup>b</sup> Departamento de Ingeniería Hidráulica y Ambiental, Escuela de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Chile, Av. Vicuña Mackenna, 4860, Macul, Santiago, Chile

<sup>c</sup> Departamento de Ecosistemas y Medio Ambiente, Facultad de Agronomía e Ingeniería Forestal, Pontificia Universidad Católica de Chile, Av. Vicuña Mackenna, 4860, Macul, Santiago, Chile

### ARTICLE INFO

Editorial handling by Prof. Dr. Z Zimeng Wang

#### Keywords:

Contamination indexes  
Metal  
Mining activity  
Soil pollution  
Urban parks  
Urban soil

### ABSTRACT

Toxic metal enrichment in urban soils from natural and anthropogenic sources is a public health concern that challenges sustainable urban development. Active and legacy mining is likely a major contributor of localized metal pollution in resource-based economies, although other sources associated with industrial and transportation activities may also contribute in urban settings. In mining countries, such as Chile, with no soil quality regulation, public policies that seek to protect human health should assess metal distribution and pollution indexes to guide interventions, especially in urban green spaces. To assess the role of active and legacy mining waste sites within the urban and peri-urban areas, metal concentrations in the soils of urban parks were measured in this study, and four pollution indexes were calculated for four cities of Chile. Copiapó and Andacollo in northern Chile represented the cities with several active and legacy mining waste sites located within the urban and peri-urban areas, while conurbation La Serena-Coquimbo and Gran Santiago represented the cities in mining districts that lacked major mining waste sites within their urban perimeters. A total of 82 (Copiapó), 30 (Andacollo), 26 (La Serena-Coquimbo), and 59 (Gran Santiago) composite surface soil samples were collected from the urban parks. Considering Canadian guidelines for residential/parkland soils, the value for Cu (63 mg/kg) was found to be exceeded in 99%, 50%, 100%, and 97% of samples collected from Copiapó, La Serena-Coquimbo, Andacollo, and Gran Santiago, respectively. The guidelines for lead (140 mg/kg) and zinc (250 mg/kg) were exceeded in less than 12% of samples collected from Copiapó and Gran Santiago. Arsenic was not mainly quantified (<10% quantification frequency, quantification limit = 36 mg/kg). The calculated modified pollution load, Nemerow, and soil quality indexes indicated that soils in the urban parks were more polluted in cities with urban mine wastes, however, the pollution load index ranked higher metal pollution in Gran Santiago. This study presented the first comparative study of metals in urban parks of Chile, highlighting a large proportion of parks with soil copper concentrations above the international guidelines, while showing higher median values in cities containing urban mine waste disposal sites.

### 1. Introduction

Urban areas are the dominant form of human habitat. Since 2007, more than 50% of global population has been living in urban areas, with an expected increase to 68.4% by 2050 (United Nations Population Division, 2018). Thus, the quality and geochemistry of urban environments should be properly understood as it is crucial for sustainable

development, and environmental health concerns must be addressed (Burghardt et al., 2015; Wong et al., 2006). In particular, urban geochemical data are needed to identify contaminated areas and guide subsequent health risk assessments in urban environments, which is also demanded because of the absence of soil legislations worldwide (Johnson and Ander, 2008).

The rapid increase in urbanization, combined with the overall

\* Corresponding author. Centro de Desarrollo Urbano Sustentable CEDEUS, Pontificia Universidad Católica de Chile, El Comendador, 1916, Providencia, Santiago, Zip code: 7520245, Chile.

E-mail address: [asvega@uc.cl](mailto:asvega@uc.cl) (A.S. Vega).

<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2022.105230>

Received 26 May 2021; Received in revised form 14 October 2021; Accepted 31 January 2022

Available online 16 February 2022

0883-2927/© 2022 Elsevier Ltd. All rights reserved.



growth of population and industrialization, has harmfully affected ecosystems because of an increase in resource consumption and waste generation (Li et al., 2018; Wong et al., 2006). Urban areas concentrate anthropogenic pollution sources, such as industrial, commercial, traffic-related activities, and municipal waste. These pollution sources, combined with other anthropogenic activities in rural or peri-urban areas (such as agriculture and mining) and geogenic sources (such as parent material enriched in metals), have impacted soil quality in terms of metal concentration (Li et al., 2018; Wong et al., 2006). Metals, as environmental stressors, pose a challenge for sustainable urban development and public health, which must be addressed through multidisciplinary approaches.

Soil is an essential pathway for human exposure to contaminants through direct (ingestion, dermal contact, and inhalation) or indirect interactions (transfer from soil to air, water, or food chain). The contamination of urban soils can be an indicator of human exposure to metals (Wong et al., 2006).

Metals in soils are of particular interest because of their potential toxicity, accumulation, and persistence (Luo et al., 2012; Wong et al., 2006) and can pose potential risk to the population (Chen et al., 2016; Luo et al., 2012), with children and elderly persons being more vulnerable than adults (Landrigan and Goldman, 2011; Risher et al., 2010). Children are more likely to be exposed through soil ingestion and hand-to-mouth or object-to-mouth activities (Abrahams, 2002; Tulve et al., 2002; Watt et al., 1993).

An important source of metals in soils is active and legacy mining (Carkovic et al., 2016; Li et al., 2014; Schillereff et al., 2016), predominantly in resource-based economies, such as Chile. Several studies have reported notably Cu, As, Zn, and Pb accumulations, mainly in agricultural lands and sediments near mining activity areas across northern and central Chile (Aguilar et al., 2011; Ahumada et al., 2004; Badilla-Ohlbaum et al., 2001; Corradini et al., 2017; De Gregori et al., 2003; Ginocchio et al., 2004; Higuera et al., 2004; Narváez et al., 2007; Oyarzun et al., 2006; Romero et al., 2003). These metal accumulations have been associated with the presence of tailings, which are exposed to erosion by wind and water or acid drainage and release metals to the environment. In some cases, tailings have been found in residential areas or in their surroundings (Aragón and Alarcón Herrera, 2013; Carkovic et al., 2016; Moya et al., 2019) because of the rapid population growth and a lack of proper urban planning. Furthermore, due to increasing urbanization, traffic-related and industrial activities other than mining, have become an important source of metal concentration (Nriagu, 1992; Wang et al., 2018; Wong et al., 2006).

Urban population interacts with soil mainly in open spaces, such as parks and recreational facilities. Thus, understanding the geochemistry and quality of urban soils, particularly in parks (Li et al., 2018; Luo et al., 2012), which are frequently visited by the most vulnerable populations (children and elderly persons), is key for avoiding risks associated with human health (De Miguel et al., 2007; Han et al., 2020).

Several studies have shown contaminations by metals (As, Cu, Pb, and Zn) in urban soils in parks, sports areas, schools, and playgrounds (Dao et al., 2013; Guney et al., 2010; Han et al., 2020; Marjanovic et al., 2009; Rodríguez-Oroz et al., 2018; Valskys et al., 2016). This contamination has been associated with multiple sources, mainly from anthropogenic activities (Albanese et al., 2008; Luo et al., 2012), although in some sites, contribution by natural (geogenic and pedogenic) metals (Barbieri et al., 2018; Li et al., 2015) or a mixture of both sources (Hiller et al., 2017; Mostert et al., 2012) has been found to be important.

Total concentration of metals is the most used indicator of soil pollution, despite not considering bioavailability or mobility (Weissmannová and Pavlovský, 2017). Bioavailability is relevant for risk assessment (Bradham et al., 2014), but metal concentration is commonly used to compare anthropogenic pollution.

Pollution indexes have been widely used for natural and urban soils to evaluate metal accumulations and their anthropogenic contributions (Dong et al., 2018; Karim et al., 2015; Mazurek et al., 2017; Qingjie

et al., 2008). Some indexes incorporate a specific metal, such as concentration factor ( $C_f$ ) and accumulation index ( $I_{geo}$ ), where both are calculated based on a pre-industrial reference value or background reference level. Therefore, using an index for urban soils can be questionable because of the near impossibility of determining the geochemical background (geogenic contribution) as soils may have originated from more than one source and/or be exogenous, and be affected by diffuse contamination (Albanese et al., 2008; Wong et al., 2006). Advantageously,  $C_f$  can be extended to be used with guidelines or standards values (Qingjie et al., 2008). On the other hand, integrated indexes that include different elements (from a single pollution index), such as pollution load index (PLI) and Nemerow pollution index ( $PI_{Nemerow}$ ), are available (Weissmannová and Pavlovský, 2017). PLI is based on the geometric mean of a single pollution index for each metal (Karim et al., 2015), whereas  $PI_{Nemerow}$  is a more complex expression that considers the maximum single pollution index (Gąsiorek et al., 2017; Mazurek et al., 2017).

Another way to evaluate the anthropogenic contribution to soil pollution is the source apportionment approach (Mostert et al., 2012; Qu et al., 2013, Qu et al., 2018). However, this approach requires vast knowledge about the pollution sources to obtain precise results or the use of a robust and local spatial receptor model (Qu et al., 2018), which is complicated to achieve because of multiple pollution sources, such as tailings and industrial activities. Another approach could be comparing equivalent background areas, with and without a particular activity (Jung and Thornton, 1996; Oladipo et al., 2014), the latter being used as a control area.

Integrated indexes are commonly used for environmental assessment in large areas with planning purposes (Cai et al., 2015). Generally, the choice of integrated pollution index has been arbitrary. The most frequently used indexes are the geoaccumulation index, the average pollution index, and the ecological risk factor (Cai et al., 2015). Selecting a proper index is key for understanding the degree of contamination (Kowalska et al., 2018), considering both soil use and purpose of the index. According to Cai et al. (2015), the ecological risk index and  $PI_{Nemerow}$  were a good general-use index considering different criteria of comparison (like sensitivity and accuracy) using empirical and real data. Integrated pollution indexes are useful tools to prioritize remediation and action plans to improve soil quality and avoid human exposure, potentially providing a ranking of cities or parks. These tools are further important in states with no soil quality regulations or recommendations for metal concentrations in residential soils.

In recent years, there have been comparative studies of different soil pollution indexes (Abowaly et al., 2021; Cai et al., 2015; Kowalska et al., 2018). These studies showed that the performance of each index will depend on each specific case study. Therefore, the use of different indexes according to the condition of a mining country such as Chile is crucial and is a tool for evaluating contamination in urban soil.

Several studies have focused on the occurrence and health impacts of metals in parks or playgrounds (as mentioned above). However, only a few studies have focused on these areas in mining-affected places (Reis et al., 2014; Taylor et al., 2014) despite the potential metal accumulation in these parks and its consequent human exposure. Although pollution indexes have been used for the comprehensive evaluation of the degree of contamination in soils with different uses, such as farmland, forest, and urban (Kowalska et al., 2018), few studies have used them in urban settings near mining areas. Thus, there is a need to evaluate metal concentration in urban soils, such as parks, near mining areas using pollution index to guide policymakers, decision-makers, and stakeholders to reduce human exposure to metals.

This study focused on comparing cities with and without tailings in their urban and peri-urban areas using four pollution indexes. The aims of this research were: (1) to quantify the concentration of metals in the urban soils of parks in four cities of Chile, (2) to compare metal concentration in cities with and without mining waste in their urban area, and (3) to explore the use of pollution indexes for prioritization and

public policy formulation in mining areas. The evaluation of metals in public spaces is an essential first stage for health risk assessment which will allow us to identify and, in future, take concrete actions to reduce the risk to the population.

## 2. Materials and methods

Metal concentrations in soils of urban parks were screened using pXRF (portable X-ray Fluorescence) in four Chilean cities. From north to south, these cities were Copiapó, La Serena-Coquimbo, Andacollo, and Gran Santiago (Fig. 1). Urban parks were chosen as public green spaces used by children and elders (Han et al., 2020; Shan, 2020). Copiapó and Andacollo were selected as urban areas where several active and legacy mine tailings were located within the urban and peri-urban areas. La Serena-Coquimbo was selected as a comparison area because of its proximity to Copiapó and Andacollo and the lower number of mine waste sites within its urban area. Finally, Gran Santiago was selected as a comparison area in terms of contamination from the tailings (absent). However, as this city is the main urbanized area of the country (contains 39% of the total population of the country) with heavy traffic, it was also considered a comparison area for the influence of urban anthropogenic sources of metals.

In Andacollo and Copiapó, the presence of abandoned mining waste combined with a dry climate facilitates wind erosion and it enhances atmospheric transport of pollutants, which could expose population to risks from potential ingestion or inhalation. The deposited dust could be remobilized depending on weather conditions, which might also expose

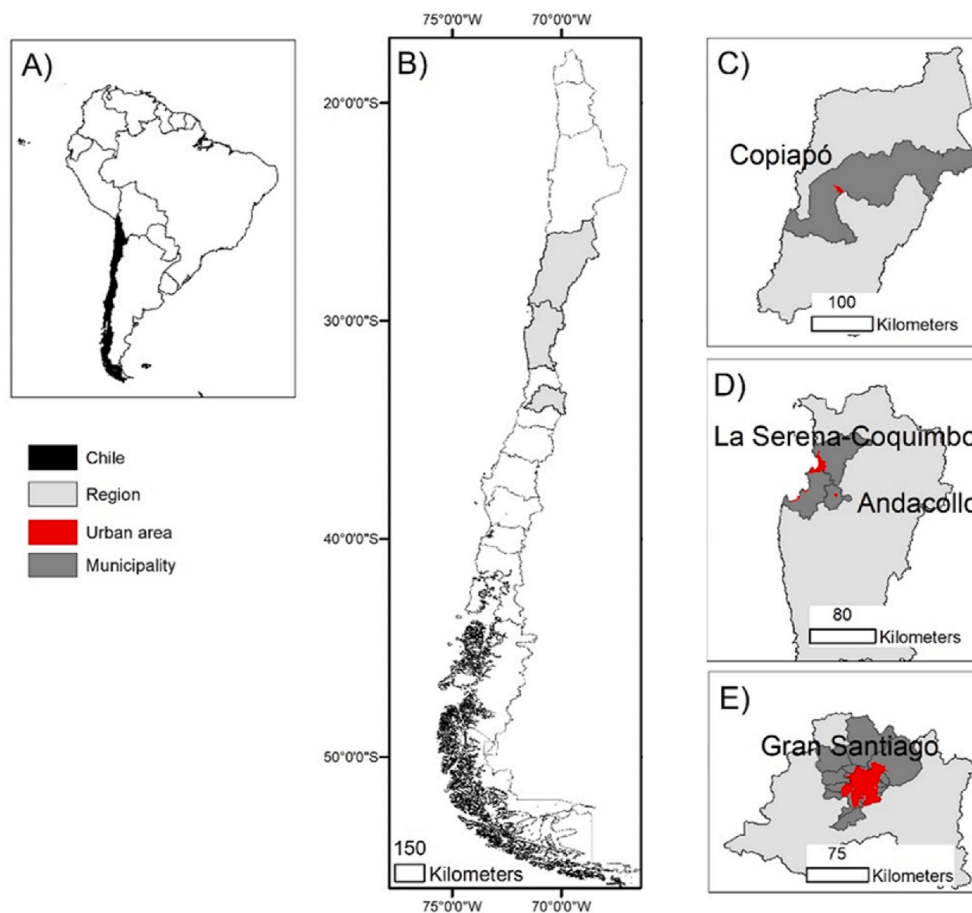
local population (Laidlaw et al., 2005). Thus, the importance of analyzing and comparing metal concentration in dust and soils in these urban areas using pollution indexes can bridge the gap between research and policymaking. Additionally, non-adjacent cities without major tailings in their urban areas (Santiago and La Serena - Coquimbo), have been added as a guide for pollution indexes comparisons.

### 2.1. Site descriptions

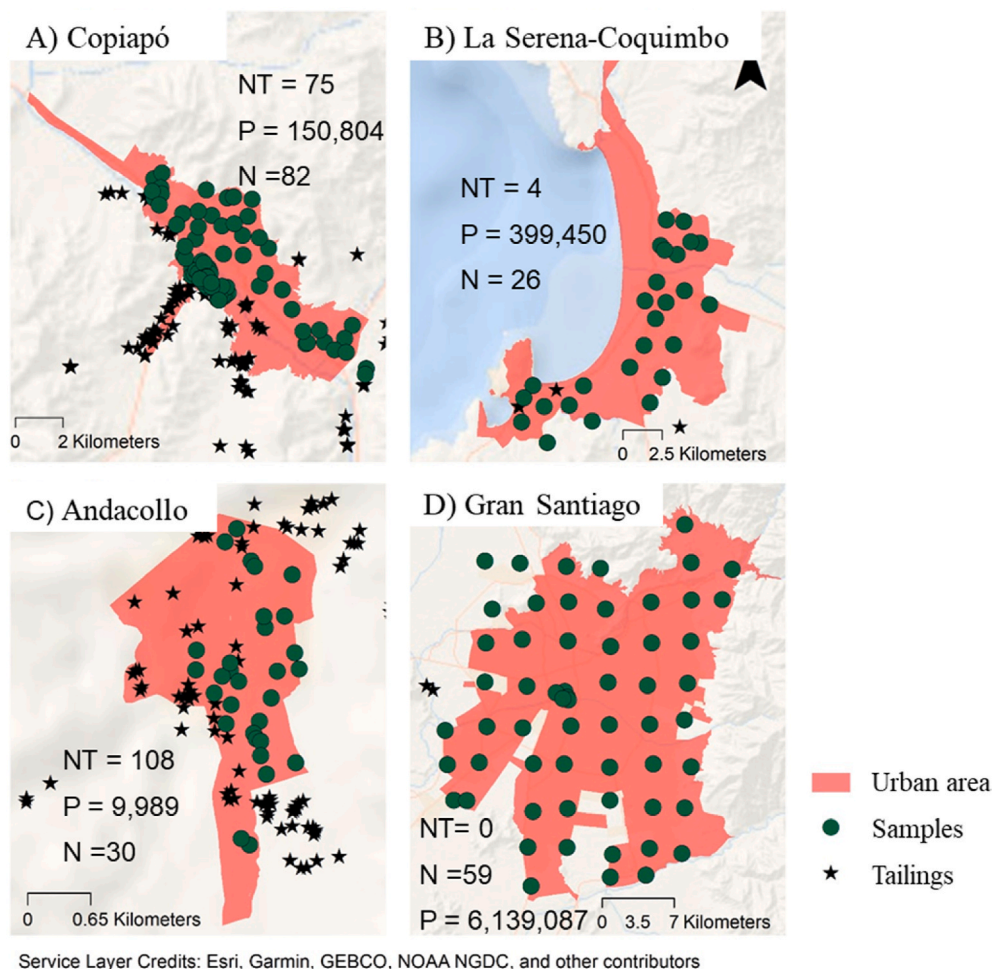
Chile is a long and narrow country, which goes from Andean Mountains in the east to Pacific Ocean in the west. Fig. 1 shows the locations of the four selected Chilean cities. Fig. 2 shows the number of inhabitants of each city (Censo 2017) and the location of tailings is shown according to the National Mine Tailings Cadaster (SERNAGEOMIN, 2018). It can be seen that mine tailings were concentrated in Copiapó and Andacollo.

Copiapó is located in the Atacama region at an average of 291 m.a.s.l. and is characterized by a desert climate, with an annual precipitation of 12.0 mm and an average annual temperature of 15.2 °C. The main economic activity of the region and municipality is mining (27.7% of the regional GDP (Gross Domestic Product) in 2016 (INE, 2018); 44.9% to 2009 (Canales, 2015), respectively).

La Serena-Coquimbo is a conurbation of both cities of the Coquimbo region at an average of 85 m.a.s.l. This area is characterized by a desert climate, with an annual precipitation of 78.5 mm and an average annual temperature of 13.6 °C. The main economic activity of this region is mining (22.2% of the regional GDP) (INE, 2018). Mining is also the main



**Fig. 1.** Study site. A) South America, B) Chile, C) Atacama region (Copiapó), D) Coquimbo region (La Serena-Coquimbo and Andacollo), and E) Metropolitana region (Gran Santiago). The urban area of each city is depicted in red (for interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article).



**Fig. 2.** Sampling distribution of soils in the parks: A) Copiapó, B) La Serena-Coquimbo, C) Andacollo, and D) Gran Santiago. The number of tailings (NT) within 2 km of urban area, as defined by the local government, the number (N) of soil samples collected, and population (P) of each city are presented here.

economic activity of La Serena and Coquimbo municipalities (26.0% for both), followed by personal services (25.6% and 24.9%, respectively) (Canales, 2015). However, these cities are not considered mining cities because of their distance from the tailings in the municipalities.

Andacollo is located in the Coquimbo region at an average of 1,017 m.a.s.l. This area also has a desert climate, with an annual precipitation of approximately 135 mm and an average annual temperature of 17 °C. The main economic activity of the municipality is mining (82.4%) (Canales, 2015).

Gran Santiago city is located in the Metropolitana region and is the capital of the region as well as the country at an average of 567 m.a.s.l. This area has a warm and temperate climate, with an annual precipitation of 312.5 mm and an average annual temperature of 14.4 °C. The economy of the region is based on financial and business services (23.3%), while mining accounts for less than 2% of the regional GDP (INE, 2018).

## 2.2. Sampling and analysis

Soil samples were collected from the parks of the four cities. A total of 82, 26, 30, and 59 topsoil (0–15 cm depth) samples were randomly collected from Copiapó, La Serena-Coquimbo, Andacollo, and Gran Santiago, respectively. The locations of the parks sampled in the cities are presented in Fig. 2. In each park, four random points at a distance of ~2 m from each other were sampled with a stainless steel auger and combined to obtain one composite sample per park similar as described in Carkovic et al. (2016) following standardized protocols. Sampling

tools were washed with deionized water before and after sampling to avoid cross-contamination. Prior to analysis, all samples were oven-dried at 40 °C and sieved to <2 mm in the laboratory. The pH and metal contents of the samples were analyzed.

### 2.2.1. Analytical methods

Soil pH was determined with a pH meter (Thermo, Orion 420A+) using a soil to water ratio of 1:2.5 (w/v) (Pansu and Gautheyrou, 2006). The total metal content in the soil was determined using a portable X-ray fluorescence spectrometer (portable Innov-X Delta DS6000) following the same methodology used in Carkovic et al. (2016). Each element was validated, with its limit of quantification (LQ) being previously estimated for the same study area (Carkovic et al., 2016). The validated elements were As, Ca, Co, Cu, Fe, Mn, Pb, and Zn. Additionally, replicate samples, blanks, and reference materials were included in the routine analysis for quality assurance and control.

### 2.2.2. Statistical analysis

Descriptive statistics, Pearson correlation analyses, principal component analysis (PCA) based on the correlation matrix and non-parametric Mann-Whitney tests were performed for raw data using XLSTAT (Addinsoft Inc., NY, USA). These analyses were performed to identify metal enrichment and correlations between cities and elements. For statistical analyses and calculation of different indexes, values below the estimated LQ were replaced by half of the LQ (LQ/2).

The Bartlett's test of sphericity (p-value < 2.2 e−16, which is lower than the defined significance level) and Kaiser-Meyer-Olkin criterion



(0.61, which is above the suggested minimum of 0.6) showed that raw data of all cities are likely suitable for PCA.

Concentrations are compositional data, which carry exclusively relative information and require different treatment in statistical analysis (Kynclová et al., 2017). Moreover, experiences show that use raw data can reveal interesting features (but it can be considered an incomplete and biased analysis) (Fačevićová et al., 2016). Combination with logratio alternatives of the standard statistical methods present considerable improvements (Boente et al., 2018), with centered logratio (clr) transformation most used in geochemical studies. For these reasons, Pearson correlation and PCA was developed in raw and transformed (clr) data. The clr transformation was performed using the CoDaPack software (Comas-Cufí and Thió-Henestrosa, 2011), considering As, Ca, Co, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn.

### 2.2.3. Pollution index

Concentration factor, also called the contamination factor, was used to identify contamination by a single element. Equation (1) was used to calculate this for As, Co, Cu, Pb, and Zn as guidelines are available for these metals.

$$C_f^i = \frac{C_i}{C_{ri}} \quad (1)$$

where  $C_f^i$  is the concentration of metal  $i$ , and  $C_{ri}$  is the baseline, reference value, or national criteria for metal  $i$  (Qingjie et al., 2008). Owing to the impossibility of determining the background values and the lack of guidelines for soil quality for any land use in Chile, the concentration factor was calculated using the reference values for Co, Cu, Pb, and Zn provided by the Canadian guidelines for residential/parkland soils (CCME, 2020). For As, Brazilian guidelines for residential soil were used (CETESB, 2016) because values provided in the Canadian guidelines were below the LQ estimated in this study.

Contamination in each park was determined using PLI and  $PI_{Nemerow}$ . PLI was calculated as the geometric mean of the single factor pollution index for each metal (Karim et al., 2015), which included As, Co, Cu, Pb, and Zn (concentration factor was used). A modified PLI was calculated using the arithmetic mean of the concentration factor for each metal (PLI mod), similar to average pollution index (Qingjie et al., 2008). The geometric mean is always less than the arithmetic mean, therefore the use of the arithmetic mean is more conservative, with greater differences in locations that have both high and low concentration factors.

$PI_{Nemerow}$  (Gąsiorek et al., 2017; Mazurek et al., 2017) was calculated using Equation (2) as follows:

$$PI_{Nemerow} = \sqrt{\frac{\left(\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m C_f^i\right)^2 + C_{f_{max}}^2}{m}} \quad (2)$$

where  $C_f^i$  is the single pollution index of a particular metal (concentration factor was used),  $C_{f_{max}}^i$  is the maximum value of the single pollution index for all measured metals, and  $m$  is the number of metals considered (five in this study).

These indexes were selected considering: (i) their easy applicability by scientific or policy makers, (ii) simplicity of formulas that make their interpretation easier, and (iii) their common use.

Finally, a city index was calculated as the arithmetic or geometric mean of PLI or  $PI_{Nemerow}$  for all parks in each city. Additionally, soil quality index (SoQI) was obtained for each city for all samples using Soil Quality Index 1.0 spreadsheet model (CCME, 2007). The guidelines were updated according to the standards mentioned above.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Metal occurrence

The measurements of central tendencies (arithmetic mean, geometric mean, and median) of the metals (Cu, Mn, Pb, and Zn) in the park soils of the four cities of Chile are presented in Table 1. Other statistics (standard deviation, frequency of quantification, and comparison with guidelines), elements (As, Ca, Co, and Fe), and pH can be found in the appendix (Appendix Tables SM1–4).

The arithmetic mean concentrations  $\pm$  standard deviations (mg/kg) of Cu and Pb were  $361 \pm 1,490$  and  $31 \pm 47$ ;  $80 \pm 68$  and  $24 \pm 21$ ;  $833 \pm 666$  and  $<22$ ; and  $191 \pm 127$  and  $48 \pm 65$  in Copiapó, La Serena-Coquimbo, Andacollo, and Gran Santiago, respectively (Table 1 and Appendix Table SM1–4), while the arithmetic mean concentrations  $\pm$  standard deviations (mg/kg) of Mn and Zn were  $947 \pm 168$  and  $114 \pm 125$ ;  $660 \pm 128$  and  $<103$ ;  $1,210 \pm 397$  and  $<103$ ; and  $1,119 \pm 129$  and  $179 \pm 119$  in Copiapó, La Serena-Coquimbo, Andacollo, and Gran Santiago, respectively (Table 1 and Appendix Table SM1–4).

The decreasing order of the cities for the concentration of Cu was: Andacollo > Copiapó > Gran Santiago > La Serena-Coquimbo; for Pb: Gran Santiago > Copiapó > or = La Serena-Coquimbo > or = Andacollo; for Mn: Andacollo > Gran Santiago > Copiapó > La Serena-Coquimbo; and for Zn: Gran Santiago > Copiapó > or = Andacollo = La Serena-Coquimbo, based on all the calculated central tendencies (arithmetic mean, geometric mean, and median). It was not possible to identify a pattern for most contaminated cities based on these central tendencies, such as high values being found only in the mining cities or a single city having the highest concentration for all metals. The results only showed higher central tendency values for Cu in the cities containing urban mine waste disposal sites.

Cu concentrations ranged from  $<12$  to 13,520 mg/kg. The highest overall value was reported in Copiapó, while the lowest was found in La Serena-Coquimbo. Copiapó showed the broadest range of Cu among all cities, with the concentrations ranging from 54 to 13,520 mg/kg.

The ranges for Pb, Mn, and Zn were narrower than those for Cu, between  $<22$  and 432, 463–2,455, and  $<103$ –935 mg/kg, respectively. The highest overall values for Pb, Mn, and Zn were reported in Gran Santiago, Andacollo, and Copiapó, respectively. Simultaneously, the lowest values for Mn were found in La Serena-Coquimbo, whereas all cities reported  $<22$  and  $<103$  mg/kg values for Pb and Zn, respectively.

Arsenic was quantified a few times ( $<10\%$  quantification frequency, quantification limit = 36 mg/kg, only quantified in Copiapó) (Appendix Tables SM1–4), with its highest overall value found to be 159 mg/kg. The high value of As found in Copiapó contrasted with other

**Table 1**

Three central tendencies for metal concentrations in the parks of different cities of Chile.

		mg/kg			
		Cu	Mn	Pb	Zn
Copiapó (mining city)	Arithmetic mean	361	947	31	114
	Geometric mean	172	933	<22	<103
	Median	154	922	23	114
La Serena-Coquimbo	Arithmetic mean	80	660	24	<103
	Geometric mean	58	649	<22	<103
	Median	62	627	<22	<103
Andacollo (mining city)	Arithmetic mean	833	1,210	<22	<103
	Geometric mean	683	1,148	<22	<103
	Median	610	1,250	<22	<103
Gran Santiago	Arithmetic mean	191	1,119	48	179
	Geometric mean	156	1,112	31	152
	Median	137	1,100	29	155
Guideline	Canadian- Residential/parkland	63	–	140	250
	Brazilian-Residential	2,100	–	240	7,000

cities of Chile (De Gregori et al., 2003; Rodríguez-Oroz et al., 2018; Tume et al., 2014), but was similar to the values reported in the studies conducted in northern Chile (De Gregori et al., 2003) or lower than the values found in industrial areas (Tume et al., 2018b). This value was similar to other previously reported values for Copiapó (Carkovic et al., 2016). This might be explained by the natural background of the area and mining activity in Copiapó. Previous studies by this group in Copiapó showed the As concentration ranged between 9 and 182 mg/kg in peri-urban geomaterials (not published), with a calculated background of 30 mg/kg (Moya et al., 2019).

Mining cities (Copiapó and Andacollo) did not show consistently higher mean concentrations compared to non-mining cities (La Serena-Coquimbo and Gran Santiago), suggesting that pollution sources, in addition to mining, such as traffic and industrial emissions, coexisted in Chilean cities (Carkovic et al., 2016; Massas et al., 2010; Wong et al., 2006). Additionally, this result could be explained by the high variability of metal contents in the tailings due to the geochemistry of the processed ore-body (SERNAGEOMIN, 2020). However, the highest overall values for Cu, Zn, As, and Mn were also found in the mining cities, suggesting that these metals were specifically related to active and legacy mining, and the geology in these areas.

### 3.2. Comparison with the guidelines and reported values mainly in urban soils or parks

The average concentrations of As, Co, Cu, Mn, Pb, and Zn were found to be in the range of the values observed in the cities of other countries and Chile, except for the average concentration of Cu in Copiapó and Andacollo, which were extreme values (above the 3<sup>rd</sup> quartile plus three times the interquartile range) (Appendix Table SM5). However, these concentrations were similar to that reported in Kaňk, a village in Czech Republic with tailings in its urban area similar to Copiapó (Drahota et al., 2018) (Appendix Table SM5). Mn in Andacollo and Gran Santiago reported similar values as that in Copiapó (Carkovic et al., 2016), while the mean value of As in Copiapó was lower than that reported for Kaňk in Czech Republic (Drahota et al., 2018).

In the urban soils of Chile, some studies have reported the presence of metals, mainly focusing on As, Cu, Pb, and Zn (Rodríguez-Oroz et al., 2018; Salmanighabeshi et al., 2015; Tume et al., 2014, 2018a, 2018b, 2019). The mean values for As in the parks were within the range, as reported in previous studies (Appendix Table SM5). The mean Cu concentration in Andacollo was greater than those reported in previous studies. Gran Santiago and Copiapó also showed higher mean values for Cu than those found in the cities of Talcahuano, Hualpén (south of Chile), and Arica (north of Chile) (non-mining cities) (Appendix Table SM5). Pb has been reported to have higher concentrations in Puchuncaví-Ventanas (soil surrounding small villages), Talcahuano, and Arica cities, as reported by Salmanighabeshi et al. (2015), Tume et al. (2014), and Tume et al. (2018b), respectively, than those found for all the cities selected in this study. Among the cities selected in this study, Gran Santiago exhibited a higher mean value for Zn, which was lower than the values reported for Talcahuano in Tume et al. (2014) and Arica in Tume et al. (2018b).

Furthermore, values in each park were compared with international guidelines prescribed for residential soils. Canadian guidelines were used for all elements, except As, for which Brazilian guidelines were used. The values for Cu were found to exceed guidelines in all cities (99%, 50%, 100%, and 97% of samples of Copiapó, La Serena-Coquimbo, Andacollo, and Gran Santiago, respectively). The Canadian guidelines for Pb and Zn were exceeded in a few samples, only in Copiapó and Gran Santiago (2% and 5% for Pb and 4% and 12% for Zn, respectively). For As, Brazilian guidelines was exceeded in three samples of Copiapó (4%) (Appendix Tables SM1–4). Our research found parks that exceeded the soil guidelines for the protection of environment and human health, implying a potential health risk to the surrounding population or people who use these parks for recreational purposes.

### 3.3. Statistical analysis

#### 3.3.1. Raw data

For all samples of all cities, As (metalloid) concentrations showed positive correlations with Cu, Pb, and Zn ( $r = 0.7, 0.6,$  and  $0.6$ , respectively, all significant, note As had low quantification frequency ( $<10\%$ )). The presence of Cu, Pb, and Zn has been linked to anthropogenic sources (Massas et al., 2010; Möller et al., 2005). Additionally, positive correlations were found between Co and Fe ( $r = 0.8$ ) and Zn and Pb ( $r = 0.9$ ). Co and Fe have been considered to be predominantly derived from geogenic sources, whereas Zn and Pb are commonly associated with traffic emissions and the wearing of vehicle components (Li et al., 2001; Massas et al., 2010).

Due to their different geological conditions and anthropogenic pressures, a correlation test between the metals for each city was performed. In Copiapó, all correlations (mentioned above) were found to be higher, mainly for As with Pb and Zn. Additional correlations were also found (Cu with Pb and Zn). Previous studies in this area have shown high Zn and Pb concentrations in street dust in industrial (related to industrial emissions) and downtown areas (Carkovic et al., 2016). In La Serena-Coquimbo, no strong correlation was found, except for Pb and Zn ( $r = 0.7$ ) which showed less strength than the trend observed for all cities together (note that Fe and As were not quantified in this city). In Andacollo, only the correlation between Co and Fe was found to be high ( $r = 0.9$ ), while Pb and Zn showed a significantly weak relationship, probably because of low population and traffic in the city, and As was not quantified. Finally, in Gran Santiago, correlations between Co-Fe and Zn-Pb were similar to that of all cities together, and two new correlations were found between Fe-Mn and Co-Mn (not strong). Arsenic was not quantified in any of the parks of Gran Santiago. Additional information and details are provided in Appendix Tables SM6–10.

PCA showed two main components F1 and F2 with eigenvalues  $>1$ , which represented 65% of the cumulative total variance of all samples. The first component (F1; 37% of the total variance) showed a high correlation with As, Cu, Pb and Zn ( $>0.7$ ). The second component (F2; 28% of the total variance) showed a high correlation with Co and Fe ( $>0.7$ ) and moderate with Mn ( $>0.55$ ). Mn was grouped with Fe and Co (see Appendix Fig. SM1), related to a geogenic origin (Massas et al., 2010). The PCA results for each city varied each other (results not shown), suggesting different sources of metals in each case.

Differences between Co, Fe, Mn, and pH in mining and non-mining cities were not statistically significant ( $p > 0.05$ ), suggesting similar concentrations likely from geogenic origins in the study area. Mann-Whitney test carried out for paired cities did not show statistically significant ( $p > 0.05$ ) differences in the concentrations of: (1) As between Copiapó-Andacollo, Copiapó-La Serena-Coquimbo, and Copiapó-Gran Santiago, which was probably due to the high quantification limit set in the pXRF method; (2) Cu between Copiapó-Gran Santiago; (3) Mn between Andacollo-Gran Santiago; and (4) Pb and Zn between Copiapó-La Serena-Coquimbo. These results suggested other sources of contamination, besides mining, such as industrial and traffic activities.

#### 3.3.2. Transformed clr data

Correlations based on compositional transformed data set showed differences compared to raw data. Unlike As in raw data, transformed clr.As not showed high correlations with any element. Positive correlations were found between clr.Co and clr.Fe ( $r = 0.7$ ) and clr.Zn and clr.Pb ( $r = 0.7$ ), slightly lower than with raw data. Additionally, new negative correlations were found between clr.Co and clr.Pb ( $r = -0.6$ ) and clr.Fe and clr.Pb ( $r = -0.6$ ). Additional information and details are provided in Appendix Tables SM11–15.

PCA showed three main components F1, F2 and F3 with eigenvalues  $>1$ , which represented 79% of the cumulative total variance of all samples transformed. The first component (F1; 38% of the total variance) showed a high correlation with clr.Co and clr.Fe ( $<-0.8$ ) and with clr. Pb and clr.Zn ( $>0.8$ ). The second component (F2; 27% of the total

**Table 2**  
Park classification using PLI.

Class	N° of parks	Cities
Low level of pollution	192	All cities
Moderate level of pollution	4	Copiapó, Gran Santiago
High level of pollution	1	Copiapó
Extreme high level of pollution	0	–

**Table 3**  
PLI mod classification of the parks (arithmetic mean).

Pollution level	N° of parks	Cities
Low	129	Copiapó, La Serena-Coquimbo, Gran Santiago
Moderate	45	All cities
High	19	Copiapó, Andacollo, Gran Santiago
Extremely	4	Copiapó, Andacollo

**Table 4**  
Park classification using  $PI_{Nemerow}$ .

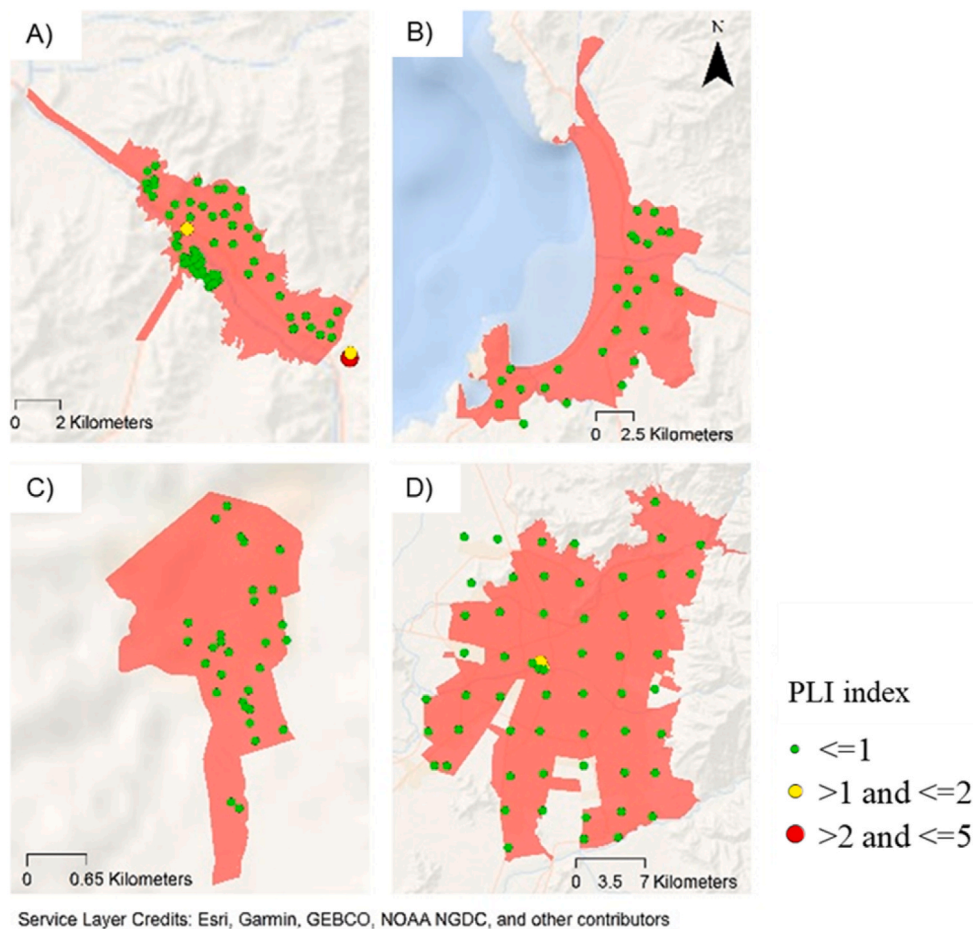
Pollution level	N° of parks	Cities
Clean	0	–
Warning	38	Copiapó, La Serena-Coquimbo, Gran Santiago
Slight	58	Copiapó, La Serena-Coquimbo, Gran Santiago
Moderate	25	Copiapó, Andacollo, Gran Santiago
Heavy	32	Copiapó, Andacollo, Gran Santiago

variance) showed a high correlation with  $clr.As$  and  $clr.Ca$  ( $>0.7$ ) and with  $clr.Cu$  ( $<-0.65$ ) and moderate with  $clr.Mn$  ( $>0.55$ ). And the third component (F3; 13% of the total variance) showed a high correlation with  $clr.Cu$  ( $>0.65$ ) (see Appendix Fig. SM2).  $clr.Zn$  and  $clr.Pb$  were more clearly separated from other anthropogenic elements in the compositional transformed plot, which are related with traffic activities. Although the objective of the study is not to identify emission sources, this preliminary PCA analysis provides information on the potential source of pollution and relation of elements.

### 3.4. Pollution index

In this study, threshold pollution values, instead of background values, were used because of the difficulty of obtaining these values for urban soils (Albanese et al., 2008; Wong et al., 2006) and the focus of the study being health risk. For the threshold values selected in this study, soil quality standards prescribed in the Canadian guidelines for the protection of environmental and human health for residential/parkland soils were used (CCME, 2020), while Brazilian guidelines (São Paulo) for residential soil were used for As values (CETESB, 2016).

Selecting a proper index is key for understanding the degree of contamination (Kowalska et al., 2018), considering both soil use and purpose of the index. In this study, both aspects were reflected in the selection of the threshold pollution value. An advantage of the selected indexes was that they were easily applicable, however, they lacked information about metal availability in soils for risk assessment, and their aggregation does not consider weighting factors (Kowalska et al., 2018). According to Cai et al. (2015),  $PI_{Nemerow}$  is a good general-use index



**Fig. 3.** PLI distribution: A) Copiapó, B) La Serena-Coquimbo, C) Andacollo, and D) Gran Santiago. Only one sample is shown in red (for interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article).



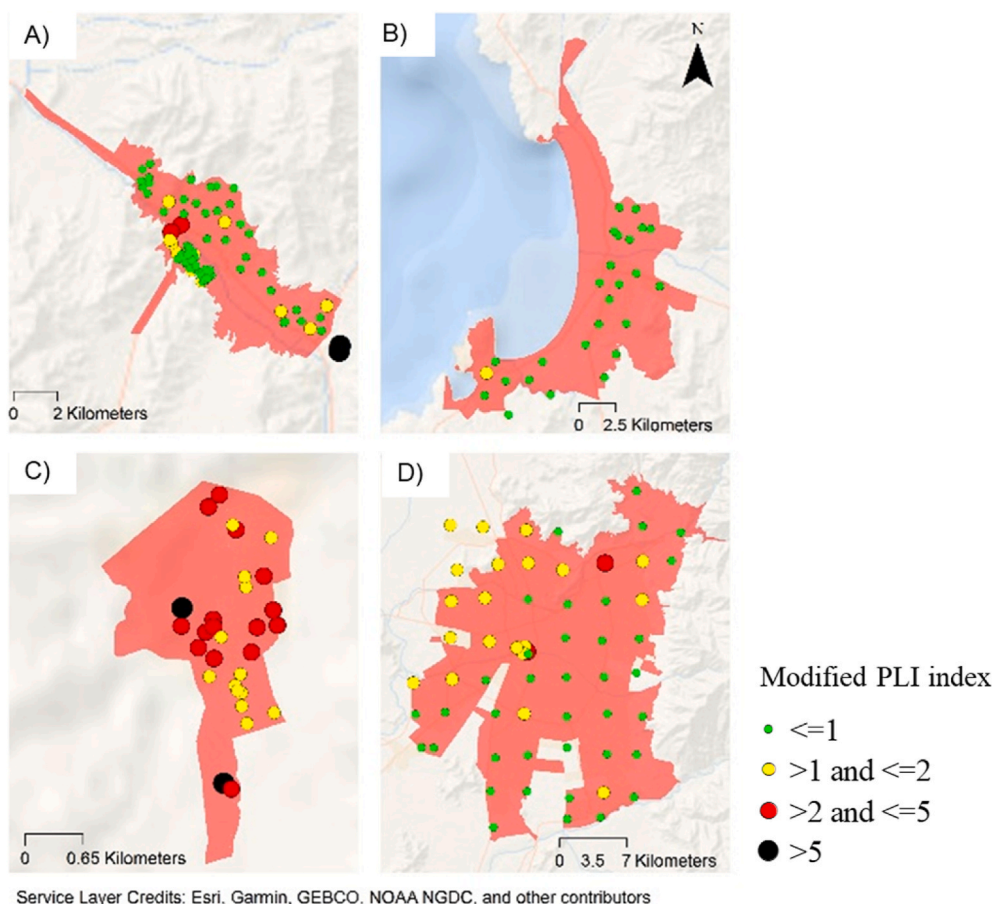


Fig. 4. PLI mod distribution: A) Copiapó, B) La Serena-Coquimbo, C) Andacollo, and D) Gran Santiago.

which meets the objectives of this study.

PLIs are shown in Tables 2 and 3. Classifications based on Wei and Yang (2010) study are as follows (for mean value, similar PLI mod; the same scale for PLI and PLI mod was used for simplicity and comparability): low level pollution if  $PLI \leq 1$ , moderate level pollution if  $1 < PLI \leq 2$ , high level pollution if  $2 < PLI \leq 5$ , and extremely high level pollution if  $PLI > 5$ . According to this classification, 97.5%, 2%, and 0.5% parks showed low, moderate, and high level pollution, respectively, with no park exhibiting an extremely high level pollution when the geometric mean was used for the calculation of the PLI (Table 2). However, when the arithmetic mean was used (PLI mod), this classification changed to 11.7% parks showing high or extreme level pollution (Table 3). In the first case where geometric mean was used, only one park in Copiapó showed high level pollution, which was concordant with the high contamination found in the mining areas. In the second case where arithmetic mean was used, parks in Copiapó, Andacollo, and Gran Santiago showed high or extremely high levels of pollution (23 in total). Moreover, parks showing extremely high-level pollution were situated in Andacollo and Copiapó, with both being mining areas (four in total and equally distributed).

$PI_{Nemerow}$  is shown in Table 4, with the pollution classes being:  $\leq 0.1$ , clean; 0.7–1, warning limit; 1–2, slight pollution; 2–3, moderate pollution; and  $\geq 3$ , heavy pollution (Gąsiorek et al., 2017; Mazurek et al., 2017). According to this index, no parks classified as clean, and 19%, 13%, and 16% fell in the warning limit, moderate, and heavy pollution classes, respectively (Table 4). Parks classified under moderate and heavy pollution classes were located in Copiapó, Andacollo (both mining cities), and Gran Santiago.

The park-wise distributions of the integrated indexes in the cities are presented in Figs. 3–5.

Indexes integrated by city are listed in Table 5. Two of the indexes ranked the cities as: Andacollo > Copiapó > Gran Santiago > La Serena-Coquimbo (PLI mod and  $PI_{Nemerow}$ ), and only one ranked as: Andacollo > Gran Santiago > Copiapó > La Serena-Coquimbo (PLI) (Table 6). La Serena-Coquimbo was always categorized as the city with the lowest pollution level (independent of the index used), which was concordant with its condition as a low-density comparison city without major tailings. Andacollo and Copiapó are mining cities, where tailing without proper chemical and physical stabilization are located near the population, while Gran Santiago is a densely populated city compared to the other Chilean cities (with high atmospheric pollution (Jorquera, 2002)). All integrated indexes did not always classify mining cities as more contaminated than non-mining cities, contrary to the expectations.

SoQI scores obtained are shown in Table 7. SoQI index considers three factors for its calculations: (1) scope (percentage of parameters with no compliance to their respective guidelines), (2) frequency (percentage of individual concentrations with no compliance to their respective guidelines), and (3) amplitude (quantity by which the contaminants exceed their respective guidelines) (CCME, 2007). According to the developers of the index, it can be used to compare contaminated sites. SoQI is classified as very low (90–100), low (70–90), medium (50–70), high (30–50), and very high (0–30) (CCME, 2007). The ranking of contaminated cities using this score was Copiapó > Andacollo > Gran Santiago > La Serena-Coquimbo.

Finally, the three integrated indexes (PLI mod,  $PI_{Nemerow}$ , and SoQI) showed that mining areas were more polluted than non-mining areas. However, one integrated index (PLI) showed that pollution level at Gran Santiago (non-mining city) was slightly higher than Copiapó (mining city), with all cities being classified under low level class. This highlighted the importance of selecting the index judiciously, and also that

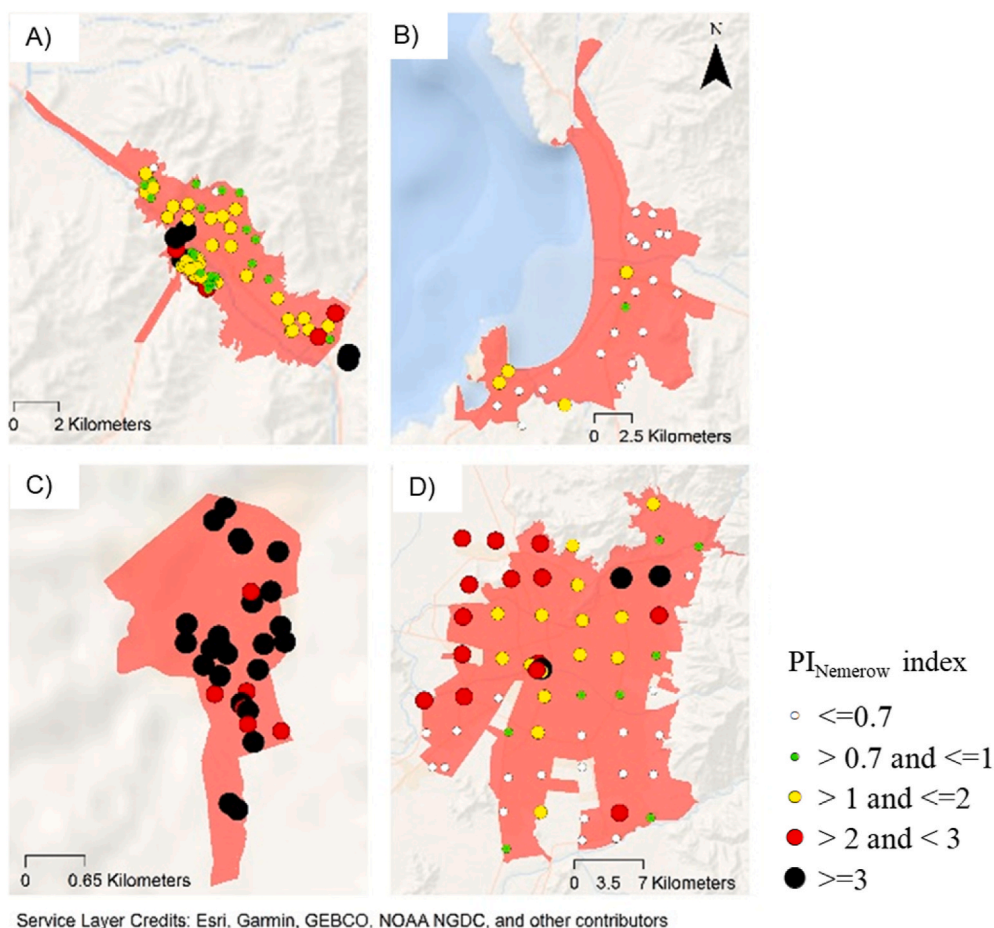


Fig. 5.  $PI_{Nemerow}$  distribution: A) Copiapó, B) La Serena-Coquimbo, C) Andacollo, and D) Gran Santiago.

Table 5  
City-wise pollution index.

	$PLI^a$		$PLI\ mod^b$		$PI_{Nemerow}^b$	
	value	Pollution level	value	Pollution level	value	Pollution level
Copiapó	0.39	Low	1.4	Moderate	2.6	Moderate
La Serena-Coquimbo	0.26	Low	0.4	Low	0.6	–
Andacollo	0.47	Low	2.8	High	6.0	Heavy
Gran Santiago	0.46	Low	0.9	Low	1.4	Slight

a = geometric mean and b = arithmetic mean of the respective index by park in each city.

Table 6  
City ranking based on pollution index (from 1 to 4, where 1 is more contaminated and 4 is less contaminated).

	$PLI$ by city <sup>a</sup>	$PLI\ mod$ by city <sup>b</sup>	$PI_{Nemerow}$ by city <sup>b</sup>
Copiapó	3	2	2
La Serena-Coquimbo	4	4	4
Andacollo	1	1	1
Gran Santiago	2	3	3

a = geometric mean and b = arithmetic mean of the respective index by park in each city.

industry and traffic activities contribute significantly to metal concentrations in densely populated cities, such as Gran Santiago. In Gran Santiago high concentrations of Cu, Zn and Pb have been reported in the particulate material (Sax et al., 2007).

Table 7  
City-wise SoQI index and ranking.

	SoQI	Rank of concern	Ranking
Copiapó	24	Very high	1
La Serena-Coquimbo	69	Medium	4
Andacollo	44	High	2
Gran Santiago	47	High	3

#### 4. Conclusions

This study was the first to perform geochemical screening using pXRF for four Chilean cities, which were compared as the representatives of mining activities. This screening focused on soils in parks as these areas were considered pollution indicators (metals deposited from traffic and industrial emissions accumulate in soil) and primary sources of exposure to metals for the most vulnerable population (children and



elderly persons visiting this open space).

The ranking of the contaminated cities did not always show mining cities to be more contaminated. PLI mod,  $PI_{Nemerow}$ , and SoQI showed that mining areas were more contaminated than non-mining areas. However, PLI showed that non-mining cities (for example Gran Santiago) were more contaminated than Copiapó, a city with many mine waste disposal sites located in the urban area. This inconsistency highlighted the importance of judiciously selecting the appropriate index to be used.

PLI did not show any differences in the pollution classification between mining and non-mining cities as all cities were classified under the low-level pollution class. In contrast, PLI mod classified the two non-mining cities under the low-level pollution class, and the two mining cities under moderate and high-level pollution classes.

Contrary to the expectations, the findings of this study showed that the contamination in non-mining cities, such as Gran Santiago, with different pollution sources can be similar to that of a city exposed to mining activity. This finding should be considered in the action plans prepared for environmental remediation and avoiding population exposure.

Owing to lack of national guidelines or standards for soil quality, indexes used in this study were selected based on the inputs required for them and their utility to rank cities or parks (at a disaggregated level) for potential remediation and action plans. These indexes provide the first step toward better understanding the occurrence of contaminants in urban areas, enhancing health studies, and providing a tool for policy-makers, decision-makers, and stakeholders to develop remediation plans for areas with potential presence of pollutants. Further research is needed to improve our knowledge about metal concentrations in urban public areas near mining and industrial zones for protecting environment and human health, including bioavailability of metals and population exposure.

The raw and transformed clr data analysis showed principal features and correlations of metals concentrations, nevertheless, future work is needed to characterize the geochemical and anthropogenic sources in each city.

Moreover, our results highlight the need to evaluate the use of different indexes and their suitability depending on the additive effects of anthropic activities and the metal backgrounds.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgements

This research was supported by ANID/FONDAP 15110020. The authors thank D. Bastías, F. Carrasco, F. de la Barrera, T. Gutierrez, and P. Moya for laboratory and campaign assistance and helpful discussions.

#### Appendix. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2022.105230>.

#### References

- Abowaly, M.E., Belal, A.-A.A., Abd Elkhalek, E.E., Elsayed, S., Abou Samra, R.M., Alshammari, A.S., Moghanm, F.S., Shaltout, K.H., Alamri, S.A.M., Eid, E.M., 2021. Assessment of soil pollution levels in north Nile Delta, by integrating contamination indices, GIS, and multivariate modeling. *Sustainability* 13.
- Abrahams, P.W., 2002. Soils: their implications to human health. *Sci. Total Environ.* 291, 1–32.
- Aguiar, R., Hormazábal, C., Gaete, H., Neaman, A., 2011. Spatial Distribution of Copper, Organic Matter and Ph in Agricultural Soils Affected by Mining Activities, pp. 125–145.
- Ahumada, A., Escudero, P., Ascar Estay, M., Mendoza, J., Richter Duk, P., 2004. Extractability of arsenic, copper, and lead in soils of a mining and agricultural zone in Central Chile. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 35.
- Albanese, S., Cicchella, D., Lima, A., De Vivo, B., 2008. Chapter eight - urban geochemical mapping. In: De Vivo, B., Belkin, H.E., Lima, A. (Eds.), *Environmental Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, pp. 153–174.
- Aragón, M.C.V., Alarcón Herrera, M.T., 2013. Risk analysis of a residential area close to the tailing dams of an ex-foundry. *Environ. Prog. Sustain. Energy* 32, 1150–1154.
- Badilla-Ohlbaum, R., Ginocchio, R., Rodríguez, P.H., Céspedes, A., González, S., Allen, H. E., Lagos, G.E., 2001. Relationship between soil copper content and copper content of selected crop plants in central Chile. *Environ. Toxicol. Chem.* 20, 2749–2757.
- Barbieri, M., Sappa, G., Nigro, A., 2018. Soil pollution: anthropogenic versus geogenic contributions over large areas of the Lazio region. *J. Geochem. Explor.* 195, 78–86.
- Boente, C., Albuquerque, M.T.D., Fernandez-Brana, A., Gerassis, S., Sierra, C., Gallego, J. R., 2018. Combining raw and compositional data to determine the spatial patterns of Potentially Toxic Elements in soils. *Sci. Total Environ.* 631–632, 1117–1126.
- Bradham, K.D., Laird, B.D., Rasmussen, P.E., Schoof, R.A., Serda, S.M., Siciliano, S.D., Hughes, M.F., 2014. Assessing the bioavailability and risk from metal-contaminated soils and dusts. *Hum. Ecol. Risk Assess.* 20, 272–286.
- Burghardt, W., Morel, J.L., Zhang, G.-L., 2015. Development of the soil research about urban, industrial, traffic, mining and military areas (SUITMA). *Soil Sci. Plant Nutr.* 61, 3–21.
- Cai, L., Xu, Z., Bao, P., He, M., Dou, L., Chen, L., Zhou, Y., Zhu, Y.-G., 2015. Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and source of arsenic and heavy metals in the agricultural soils in Shunde, Southeast China. *J. Geochem. Explor.* 148, 189–195.
- Canales, A., 2015. Chile, 2009. Descomposición del PIB Regional por Provincias, Comunas y según grandes sectores de actividad.
- Carkovic, A.B., Calcagni, M.S., Vega, A.S., Coquery, M., Moya, P.M., Bonilla, C.A., Pasten, P.A., 2016. Active and legacy mining in an arid urban environment: challenges and perspectives for Copiapó, Northern Chile. *Environ. Geochem. Health* 38, 1001–1014.
- CCME, 2007. Soil Quality Index 1.0: Technical Report. Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.
- CCME, 2020. Canadian Environmental Quality Guidelines Summary Table. Update 2018. Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg (accessed March 2020).
- CETESB, 2016. Decisão de Diretoria Nº 256/2016/E, de 22 de novembro de 2016 CETESB. Companhia Ambiental Do Estado De São Paulo), São Paulo.
- Chen, H., Teng, Y., Lu, S., Wang, Y., Wu, J., Wang, J., 2016. Source apportionment and health risk assessment of trace metals in surface soils of Beijing metropolitan, China. *Chemosphere* 144, 1002–1011.
- Comas-Cufi, M., Thió-Henestrosa, S., 2011. CoDaPack 2.0: a stand-alone, multi-platform compositional software. In: Egozcue JJ, T.-D.R., Ortego, M.I. (Eds.), *CoDaWork'11: 4th International Workshop on Compositional Data Analysis*, Sant Feliu de Guíxols.
- Corradini, F., Meza, F., Calderón, R., 2017. Trace element content in soil after a sediment-laden flood in northern Chile. *J. Soils Sediments* 17, 2500–2515.
- Dao, L., Morrison, L., Kiely, G., Zhang, C., 2013. Spatial distribution of potentially bioavailable metals in surface soils of a contaminated sports ground in Galway, Ireland. *Environ. Geochem. Health* 35, 227–238.
- De Gregori, I., Fuentes, E., Rojas, M., Pinochet, H., Potin-Gautier, M., 2003. Monitoring of copper, arsenic and antimony levels in agricultural soils impacted and non-impacted by mining activities, from three regions in Chile. *J. Environ. Monit. : JEM* 5, 287–295.
- De Miguel, E., Iribarren, I., Chacon, E., Ordonez, A., Charlesworth, S., 2007. Risk-based evaluation of the exposure of children to trace elements in playgrounds in Madrid (Spain). *Chemosphere* 66, 505–513.
- Dong, R., Jia, Z., Li, S., 2018. Risk assessment and sources identification of soil heavy metals in a typical county of Chongqing Municipality, Southwest China. *Process Saf. Environ. Protect.* 113, 275–281.
- Drahota, P., Raus, K., Rychlikova, E., Rohovec, J., 2018. Bioaccessibility of As, Cu, Pb, and Zn in mine waste, urban soil, and road dust in the historical mining village of Kank, Czech Republic. *Environ. Geochem. Health* 40, 1495–1512.
- Fačevićová, K., Bábek, O., Hron, K., Kumpan, T., 2016. Element chemostratigraphy of the Devonian/Carboniferous boundary – a compositional approach. *Appl. Geochem.* 75, 211–221.
- Gąsiorek, M., Kowalska, J., Mazurek, R., Pająk, M., 2017. Comprehensive assessment of heavy metal pollution in topsoil of historical urban park on an example of the Planty Park in Krakow (Poland). *Chemosphere* 179, 148–158.
- Ginocchio, R., Carvallo, G., Toro, I., Bustamante, E., Silva, Y., Sepúlveda, N., 2004. Micro-spatial variation of soil metal pollution and plant recruitment near a copper smelter in Central Chile. *Environ. Pollut.* 127, 343–352.
- Guney, M., Zagury, G.J., Dogan, N., Onay, T.T., 2010. Exposure assessment and risk characterization from trace elements following soil ingestion by children exposed to playgrounds, parks and picnic areas. *J. Hazard Mater.* 182, 656–664.
- Han, Q., Wang, M.S., Cao, J.L., Gui, C.L., Liu, Y.P., He, X.D., He, Y.C., Liu, Y., 2020. Health risk assessment and bioaccessibilities of heavy metals for children in soil and dust from urban parks and schools of Jiaozuo, China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 191, 10.
- Higuera, P., Oyarzun, R., Oyarzun, J., Maturana, H., Lillo, J., Morata, D., 2004. Environmental assessment of copper-gold-mercury mining in the Andacollo and Punitaqui districts, northern Chile. *Appl. Geochem.* 19, 1855–1864.
- Hiller, E., Mihaljevic, M., Pilova, L., Lachka, L., Jurkovic, L., Kulikova, T., Fajcikova, K., Simurkova, M., Tatarkova, V., 2017. Occurrence of selected trace metals and their oral bioaccessibility in urban soils of kindergartens and parks in Bratislava (Slovak

- Republic) as evaluated by simple in vitro digestion procedure. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 144, 611–621.
- INE, 2018. Compendio Estadístico. Publicación Anual. Instituto Nacional de Estadísticas.
- Johnson, C.C., Ander, E.L., 2008. Urban geochemical mapping studies: how and why we do them. *Environ. Geochem. Health* 30, 511.
- Jorquera, H., 2002. Air quality at Santiago, Chile: a box modeling approach II. PM<sub>2.5</sub>, coarse and PM<sub>10</sub> particulate matter fractions. *Atmos. Environ.* 36, 331–344.
- Jung, M.C., Thornton, I., 1996. Heavy metal contamination of soils and plants in the vicinity of a lead-zinc mine, Korea. *Appl. Geochem.* 11, 53–59.
- Karim, Z., Qureshi, B.A., Mumtaz, M., 2015. Geochemical baseline determination and pollution assessment of heavy metals in urban soils of Karachi, Pakistan. *Ecol. Indic.* 48, 358–364.
- Kowalska, J.B., Mazurek, R., Gąsiorek, M., Zaleski, T., 2018. Pollution indices as useful tools for the comprehensive evaluation of the degree of soil contamination—A review. *Environ. Geochem. Health* 40, 2395–2420.
- Kynčlová, P., Hron, K., Filzmoser, P., 2017. Correlation between compositional parts based on symmetric balances. *Math. Geosci.* 49, 777–796.
- Laidlaw, M.A.S., Mielke, H.W., Filippelli, G.M., Johnson, D.L., Gonzales, C.R., 2005. Seasonality and children's blood lead levels: developing a predictive model using climatic variables and blood lead data from Indianapolis, Indiana, Syracuse, New York, and New Orleans, Louisiana (USA). *Environ. Health Perspect.* 113, 793–800.
- Landrigan, P.J., Goldman, L.R., 2011. Children's vulnerability to toxic chemicals: a challenge and opportunity to strengthen health and environmental policy. *Health Aff.* 30, 842–850.
- Li, G., Sun, G.X., Ren, Y., Luo, X.S., Zhu, Y.G., 2018. Urban soil and human health: a review. *Eur. J. Soil Sci.* 69, 196–215.
- Li, J.G., Pu, L.J., Liao, Q.L., Zhu, M., Dai, X.Q., Xu, Y., Zhang, L.F., Hua, M., Jin, Y., 2015. How anthropogenic activities affect soil heavy metal concentration on a broad scale: a geochemistry survey in Yangtze River Delta, Eastern China. *Environ. Earth Sci.* 73, 1823–1835.
- Li, X., Poon, C.-s., Liu, P.S., 2001. Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong. *Appl. Geochem.* 16, 1361–1368.
- Li, Z., Ma, Z., van der Kuijp, T.J., Yuan, Z., Huang, L., 2014. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment. *Sci. Total Environ.* 468–469, 843–853.
- Luo, X.-s., Yu, S., Zhu, Y.-g., Li, X.-d., 2012. Trace metal contamination in urban soils of China. *Sci. Total Environ.* 421–422, 17–30.
- Marjanovic, M.D., Vukcevic, M.M., Antonovic, D.G., Dimitrijevic, S.I., Jovanovic, D.M., Matavulj, M.N., Ristic, M.D., 2009. Heavy metals concentration in soils from parks and green areas in Belgrade. *J. Serb. Chem. Soc.* 74, 697–706.
- Massas, I., Ehaliotis, C., Kalivas, D., Panagopoulou, G., 2010. Concentrations and availability indicators of soil heavy metals; the case of children's playgrounds in the city of Athens (Greece). *Water, Air, Soil Pollut.* 212, 51–63.
- Mazurek, R., Kowalska, J., Gąsiorek, M., Zadrożny, P., Józefowska, A., Zaleski, T., Kepka, W., Tymczuk, M., Oriowska, K., 2017. Assessment of heavy metals contamination in surface layers of Roztocko National Park forest soils (SE Poland) by indices of pollution. *Chemosphere* 168, 839–850.
- Möller, A., Müller, H.W., Abdullah, A., Abdelgawad, G., Utermann, J., 2005. Urban soil pollution in Damascus, Syria: concentrations and patterns of heavy metals in the soils of the Damascus Ghouta. *Geoderma* 124, 63–71.
- Mostert, M.M.R., Ayoko, G.A., Kokot, S., 2012. Multi-criteria ranking and source identification of metals in public playgrounds in Queensland, Australia. *Geoderma* 173, 173–183.
- Moya, P.M., Arce, G.J., Leiva, C., Vega, A.S., Gutiérrez, S., Adaros, H., Muñoz, L., Pastén, P.A., Cortés, S., 2019. An Integrated Study of Health, Environmental and Socioeconomic Indicators in a Mining-Impacted Community Exposed to Metal Enrichment. *Environmental Geochemistry and Health*.
- Narváez, J., Richter, P., Toral, M.I., 2007. Preliminary physical chemical characterization of river waters and sediments affected by copper mining activity in central Chile. Application of multivariate analysis. *J. Chil. Chem. Soc.* 52.
- Nriagu, J.O., 1992. Toxic metal pollution in Africa. *Sci. Total Environ.* 121, 1–37.
- Oladipo, O., Olayinka, A., Awotoye, O., 2014. Ecological Impact of Mining on Soils of Southwestern Nigeria.
- Oyarzun, R., Lillo, J., Oyarzún, J., Higuera, P., Maturana, H., 2006. Strong metal anomalies in stream sediments from semiarid watersheds in northern Chile: when geological and structural analyses contribute to understanding environmental disturbances. *Int. Geol. Rev.* 48, 1133–1144.
- Pansu, M., Gautheyrou, J., 2006. *Handbook of Soil Analysis: Mineralogical, Organic and Inorganic Methods*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- Qingjie, G., Jun, D., Yunchuan, X., Qingfei, W., Liqiang, Y., 2008. Calculating pollution indices by heavy metals in ecological geochemistry assessment and a case study in parks of Beijing. *J. China Univ. Geosci.* 19, 230–241.
- Qu, M.-K., Li, W.-D., Zhang, C.-R., Wang, S.-Q., Yang, Y., He, L.-Y., 2013. Source apportionment of heavy metals in soils using multivariate statistics and geostatistics. *Pedosphere* 23, 437–444.
- Qu, M., Wang, Y., Huang, B., Zhao, Y., 2018. Source apportionment of soil heavy metals using robust absolute principal component scores-robust geographically weighted regression (RAPCS-RGWR) receptor model. *Sci. Total Environ.* 626, 203–210.
- Reis, A.P., Patinha, C., Noack, Y., Robert, S., Dias, A.C., 2014. Assessing human exposure to aluminium, chromium and vanadium through outdoor dust ingestion in the Bassin Minier de Provence, France. *Environ. Geochem. Health* 36, 303–317.
- Risher, J., Todd, G., Meyer, D., Zunker, C., 2010. The elderly as a sensitive population in environmental exposures: making the case. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 207, 95–157.
- Rodríguez-Oroz, D., Vidal, R., Fernandez, F., Lambert, F., Quiero, F., 2018. Metal concentrations and source identification in Chilean public children's playgrounds. *Environ. Monit. Assess.* 190, 703.
- Romero, L., Alonso, H., Campano, P., Fanfani, L., Cidu, R., Dadea, C., Keegan, T., Thornton, I., Farago, M., 2003. Arsenic enrichment in waters and sediments of the rio loa (second region, Chile). *Appl. Geochem.* 18, 1399–1416.
- Salmanighabeshi, S., Palomo-Marin, M.R., Bernalte, E., Rueda-Holgado, F., Miro-Rodríguez, C., Fadic-Ruiz, X., Vidal-Cortez, V., Cereceda-Balic, F., Pinilla-Gil, E., 2015. Long-term assessment of ecological risk from deposition of elemental pollutants in the vicinity of the industrial area of Puchuncavi-Ventanas, central Chile. *Sci. Total Environ.* 527–528, 335–343.
- Sax, S.N., Koutrakis, P., Ruiz Rudolph, P.A., Cereceda-Balic, F., Gramsch, E., Oyola, P., 2007. Trends in the elemental composition of fine particulate matter in Santiago, Chile, from 1998 to 2003. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 57, 845–855.
- Schillereff, D.N., Chiverrell, R.C., Macdonald, N., Hooke, J.M., Welsh, K.E., 2016. Quantifying system disturbance and recovery from historical mining-derived metal contamination at Brotherswater, northwest England. *J. Paleolimnol.* 56, 205–221.
- SERNAGEOMIN, 2018. *Catastro Nacional de Depósitos de Relave en Chile*. Gobierno de Chile: Oficina depósito de relaves. Servicio Nacional de Geología y Minería.
- SERNAGEOMIN, 2020. *Datos de Geoquímica de Depósitos de Relaves de Chile*. Servicio Nacional de Geología y Minería.
- Shan, X.-Z., 2020. Association between the time patterns of urban green space visitations and visitor characteristics in a high-density, subtropical city. *Cities* 97, 102562.
- Taylor, M.P., Mould, S.A., Kristensen, L.J., Rouillon, M., 2014. Environmental arsenic, cadmium and lead dust emissions from metal mine operations: implications for environmental management, monitoring and human health. *Environ. Res.* 135, 296–303.
- Tulve, N.S., Suggs, J.C., McCurdy, T., Cohen Hubal, E.A., Moya, J., 2002. Frequency of mouthing behavior in young children. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 12, 259–264.
- Tume, P., González, E., King, R.W., Monsalve, V., Roca, N., Bech, J., 2018a. Spatial distribution of potentially harmful elements in urban soils, city of Talcahuano, Chile. *J. Geochem. Explor.* 184, 333–344.
- Tume, P., González, E., Reyes, F., Fuentes, J.P., Roca, N., Bech, J., Medina, G., 2019. Sources analysis and health risk assessment of trace elements in urban soils of Hualpén, Chile. *Catena* 175, 304–316.
- Tume, P., King, R., González, E., Bustamante, G., Reverter, F., Roca, N., Bech, J., 2014. Trace element concentrations in schoolyard soils from the port city of Talcahuano, Chile. *J. Geochem. Explor.* 147, 229–236.
- Tume, P., Roca, N., Rubio, R., King, R., Bech, J., 2018b. An assessment of the potentially hazardous element contamination in urban soils of Arica, Chile. *J. Geochem. Explor.* 184, 345–357.
- United Nations Population Division, 2018. *World Urbanization Prospects: the 2018 Revision*, Custom Data Acquired via Website.
- Valsky, V., Ignatavicius, G., Sinkevicius, S., Gasiunaite, U., 2016. Soil Contamination by Heavy Metals in Playgrounds of Kindergartens in Vilnius.
- Wang, M.E., Liu, R., Chen, W.P., Peng, C., Markert, B., 2018. Effects of urbanization on heavy metal accumulation in surface soils, Beijing. *J. Environ. Sci-China* 64, 328–334.
- Watt, J., Thornton, I., Cotter-Howells, J., 1993. Physical evidence suggesting the transfer of soil Pb into young children via hand-to-mouth activity. *Appl. Geochem.* 8, 269–272.
- Wei, B., Yang, L., 2010. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. *Microchem. J.* 94, 99–107.
- Weissmannová, H.D., Pavlovský, J., 2017. Indices of soil contamination by heavy metals – methodology of calculation for pollution assessment (minireview). *Environ. Monit. Assess.* 189, 616.
- Wong, C.S.C., Li, X., Thornton, I., 2006. Urban environmental geochemistry of trace metals. *Environ. Pollut.* 142, 1–16.

**Cuadro 7.2.1.** Límites máximos de metales pesados en el suelo, según Ley Federal Alemana (European Commission, 2001)

Tipo de ley	As	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Hg	Zn
	-----mg kg <sup>-1</sup> -----							
Ley protección de suelo <sup>1</sup> Suelo Arcilloso (I)	20	100	1,5	100	60	70	1	200
Suelo limoso (II)	15	70	1	60	30	50	0,5	150
Suelo Arenoso (I)	10	40	0,4	30	100	15	0,1	60
Ordenanza Lodos <sup>2</sup> Suelos pH 5,5-7	-	100	1,5 (1)*	100	60	50	1	100 (150)*
LABO <sup>3</sup> Suelo arenoso	3	15	0,3	20	3	3	0,03	15
Suelo limoso	10	50	0,3	50	30	50	0,06	90
Suelo arcilloso	10	75	1	100	60	75	0,14	120

<sup>1</sup> BBoSchG/1999 (U.E, 2004); <sup>2</sup> Ordenanza AbfKlärV/1992; <sup>3</sup> Valores de referencia para reciclar compost  
\* valores más bajo para suelos arenosos debido a su vulnerabilidad

Fuente: [http://biblioteca-digital.sag.gob.cl/documentos/medio\\_ambiente/criterios\\_calidad\\_suelos\\_aguas\\_agricolas/pdf\\_suelos/9\\_normativas.pdf](http://biblioteca-digital.sag.gob.cl/documentos/medio_ambiente/criterios_calidad_suelos_aguas_agricolas/pdf_suelos/9_normativas.pdf)

5.1.1. Cuando el suelo que se presume contaminado tiene una superficie menor o igual a 1 000 m<sup>2</sup>, el responsable procederá a remediar a las concentraciones de referencia totales (CR<sub>T</sub>) señaladas en la Tabla 1 o a seguir cualquiera de las metodologías descritas en la presente Norma.

TABLA 1 Concentraciones de referencia totales (CR <sub>T</sub> ) por tipo de uso de suelo.		
Contaminante	Uso agrícola/residencial /comercial (mg/kg)	Uso industrial (mg/kg)
Arsénico	22	260
Bario	5 400	67 000
Berilio	150	1900
Cadmio	37	450
Cromo Hexavalente	280	510
Mercurio	23	310
Níquel	1 600	20 000
Plata	390	5 100
Plomo	400	800
Selenio	390	5 100
Talio	5,2	67
Vanadio	78	1000

**NOTA:**

- En caso de que se presenten diversos usos del suelo en un sitio, debe considerarse el uso que predomine.
- Cuando en los programas de ordenamiento ecológico y de desarrollo urbano no estén establecidos los usos del suelo, se usará el valor residencial.

Fuente: [https://www.dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=4964569&fecha=02/03/2007#gsc.tab=0](https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4964569&fecha=02/03/2007#gsc.tab=0)



**Canadian Soil Quality Guidelines  
for the Protection of Environmental  
and Human Health**

**SUMMARY  
TABLES  
Update 7.0  
September 2007**

Table 1. Canadian Soil Quality Guidelines (mg kg<sup>-1</sup>).

Substance <sup>a</sup>	Year revised/released <sup>b</sup>	Land Use and Soil Texture							
		Agricultural <sup>a</sup>		Residential parks <sup>a</sup>		Commercial <sup>a</sup>		Industrial <sup>a</sup>	
		Coarse	Fine	Coarse	Fine	Coarse	Fine	Coarse	Fine
Arsenic (inorganic)	1997	12 <sup>b</sup>	12 <sup>b</sup>	12 <sup>b</sup>	12 <sup>b</sup>	12 <sup>b</sup>	12 <sup>b</sup>	12 <sup>b</sup>	12 <sup>b</sup>
Barium	2003	750 <sup>c</sup>	500 <sup>c</sup>	500 <sup>c</sup>	500 <sup>c</sup>	2000 <sup>c</sup>	2000 <sup>c</sup>	2000 <sup>c</sup>	2000 <sup>c</sup>
Benzene	2004	0.030 <sup>d,e</sup>	0.0068 <sup>d,e</sup>	0.030 <sup>d,e</sup>	0.0068 <sup>d,e</sup>	0.030 <sup>d,e</sup>	0.0068 <sup>d,e</sup>	0.030 <sup>d,e</sup>	0.0068 <sup>d,e</sup>
Surface <sup>a</sup>	2004	0.030 <sup>d,e</sup>	0.0068 <sup>d,e</sup>	0.030 <sup>d,e</sup>	0.0068 <sup>d,e</sup>	0.030 <sup>d,e</sup>	0.0068 <sup>d,e</sup>	0.030 <sup>d,e</sup>	0.0068 <sup>d,e</sup>
Subsoil <sup>a</sup>	2004	0.030 <sup>d,e</sup>	0.0068 <sup>d,e</sup>	0.030 <sup>d,e</sup>	0.0068 <sup>d,e</sup>	0.030 <sup>d,e</sup>	0.0068 <sup>d,e</sup>	0.030 <sup>d,e</sup>	0.0068 <sup>d,e</sup>
Surface <sup>a</sup>	2004	0.0095 <sup>d,e</sup>	0.0068 <sup>d,e</sup>	0.0095 <sup>d,e</sup>	0.0068 <sup>d,e</sup>	0.030 <sup>d,e</sup>	0.0068 <sup>d,e</sup>	0.030 <sup>d,e</sup>	0.0068 <sup>d,e</sup>
Subsoil <sup>a</sup>	2004	0.011 <sup>d,e</sup>	0.0068 <sup>d,e</sup>	0.011 <sup>d,e</sup>	0.0068 <sup>d,e</sup>	0.030 <sup>d,e</sup>	0.0068 <sup>d,e</sup>	0.030 <sup>d,e</sup>	0.0068 <sup>d,e</sup>
Benzo(a)pyrene	1997	0.1 <sup>e</sup>	0.7 <sup>f</sup>	0.7 <sup>f</sup>	0.7 <sup>f</sup>	0.7 <sup>f</sup>	0.7 <sup>f</sup>	0.7 <sup>f</sup>	0.7 <sup>f</sup>
Cadmium	1999	1.4 <sup>b</sup>	0.8 <sup>b</sup>	0.8 <sup>b</sup>	0.8 <sup>b</sup>	2.2 <sup>b</sup>	2.2 <sup>b</sup>	2.2 <sup>b</sup>	2.2 <sup>b</sup>
Chromium	1997	64 <sup>b</sup>	64 <sup>b</sup>	64 <sup>b</sup>	64 <sup>b</sup>	87 <sup>b</sup>	87 <sup>b</sup>	87 <sup>b</sup>	87 <sup>b</sup>
Total chromium	1999	0.4 <sup>b</sup>	0.4 <sup>b</sup>	0.4 <sup>b</sup>	0.4 <sup>b</sup>	1.4 <sup>b</sup>	1.4 <sup>b</sup>	1.4 <sup>b</sup>	1.4 <sup>b</sup>
Hexavalent chromium (VI)	1999	0.3 <sup>b</sup>	0.3 <sup>b</sup>	0.3 <sup>b</sup>	0.3 <sup>b</sup>	0.9 <sup>b</sup>	0.9 <sup>b</sup>	0.9 <sup>b</sup>	0.9 <sup>b</sup>
Copper	1997	0.4 <sup>b</sup>	0.4 <sup>b</sup>	0.4 <sup>b</sup>	0.4 <sup>b</sup>	0.4 <sup>b</sup>	0.4 <sup>b</sup>	0.4 <sup>b</sup>	0.4 <sup>b</sup>
Cyanide (free)	1997	0.7 <sup>f</sup>	0.7 <sup>f</sup>	0.7 <sup>f</sup>	0.7 <sup>f</sup>	12 <sup>c</sup>	12 <sup>c</sup>	12 <sup>c</sup>	12 <sup>c</sup>
DDT (total)	1999	0.7 <sup>f</sup>	0.7 <sup>f</sup>	0.7 <sup>f</sup>	0.7 <sup>f</sup>	12 <sup>c</sup>	12 <sup>c</sup>	12 <sup>c</sup>	12 <sup>c</sup>
Diisopropylamine (DIPA) <sup>d</sup>	2006	180 <sup>b</sup>	180 <sup>b</sup>	180 <sup>b</sup>	180 <sup>b</sup>	180 <sup>b</sup>	180 <sup>b</sup>	180 <sup>b</sup>	180 <sup>b</sup>
Ethylbenzene	2004	0.082 <sup>e</sup>	0.018 <sup>d,e</sup>	0.082 <sup>e</sup>	0.018 <sup>d,e</sup>	0.082 <sup>e</sup>	0.018 <sup>d,e</sup>	0.082 <sup>e</sup>	0.018 <sup>d,e</sup>
Surface	2004	0.082 <sup>e</sup>	0.018 <sup>d,e</sup>	0.082 <sup>e</sup>	0.018 <sup>d,e</sup>	0.082 <sup>e</sup>	0.018 <sup>d,e</sup>	0.082 <sup>e</sup>	0.018 <sup>d,e</sup>
Subsoil	2004	0.082 <sup>e</sup>	0.018 <sup>d,e</sup>	0.082 <sup>e</sup>	0.018 <sup>d,e</sup>	0.082 <sup>e</sup>	0.018 <sup>d,e</sup>	0.082 <sup>e</sup>	0.018 <sup>d,e</sup>
Ethylene glycol	1999	90 <sup>b</sup>	90 <sup>b</sup>	90 <sup>b</sup>	90 <sup>b</sup>	90 <sup>b</sup>	90 <sup>b</sup>	90 <sup>b</sup>	90 <sup>b</sup>
Lead	1999	70 <sup>b</sup>	140 <sup>b</sup>	140 <sup>b</sup>	140 <sup>b</sup>	260 <sup>b</sup>	260 <sup>b</sup>	260 <sup>b</sup>	260 <sup>b</sup>
Mercury (inorganic)	1999	6.6 <sup>b</sup>	6.6 <sup>b</sup>	6.6 <sup>b</sup>	6.6 <sup>b</sup>	24 <sup>b</sup>	24 <sup>b</sup>	24 <sup>b</sup>	24 <sup>b</sup>
Naphthalene	1997	0.1 <sup>d</sup>	0.6 <sup>b</sup>	0.6 <sup>b</sup>	0.6 <sup>b</sup>	2.2 <sup>b</sup>	2.2 <sup>b</sup>	2.2 <sup>b</sup>	2.2 <sup>b</sup>
Nickel	1999	50 <sup>f</sup>	50 <sup>f</sup>	50 <sup>f</sup>	50 <sup>f</sup>	50 <sup>f</sup>	50 <sup>f</sup>	50 <sup>f</sup>	50 <sup>f</sup>
Nonylphenol (and its ethoxylates)	2002	5.7 <sup>b</sup>	5.7 <sup>b</sup>	5.7 <sup>b</sup>	5.7 <sup>b</sup>	14 <sup>b</sup>	14 <sup>b</sup>	14 <sup>b</sup>	14 <sup>b</sup>
Para-chlorophenol	1997	7.4 <sup>b</sup>	7.4 <sup>b</sup>	7.4 <sup>b</sup>	7.4 <sup>b</sup>	7.4 <sup>b</sup>	7.4 <sup>b</sup>	7.4 <sup>b</sup>	7.4 <sup>b</sup>
Phenol	1997	3.8 <sup>b</sup>	3.8 <sup>b</sup>	3.8 <sup>b</sup>	3.8 <sup>b</sup>	3.8 <sup>b</sup>	3.8 <sup>b</sup>	3.8 <sup>b</sup>	3.8 <sup>b</sup>
Polychlorinated biphenyls (PCBs)	1999	0.5 <sup>b</sup>	1.3 <sup>b</sup>	1.3 <sup>b</sup>	1.3 <sup>b</sup>	33 <sup>b</sup>	33 <sup>b</sup>	33 <sup>b</sup>	33 <sup>b</sup>
Polychlorinated dibenzo-p-dioxins dibenzofurans (PCDD/Fs)	2002	4 ng TEQ kg <sup>-1</sup> q	4 ng TEQ kg <sup>-1</sup> q	4 ng TEQ kg <sup>-1</sup> q	4 ng TEQ kg <sup>-1</sup> q	4 ng TEQ kg <sup>-1</sup> r	4 ng TEQ kg <sup>-1</sup> r	4 ng TEQ kg <sup>-1</sup> r	4 ng TEQ kg <sup>-1</sup> r
Propylene glycol	2006	Insufficient information <sup>g</sup>	Insufficient information <sup>g</sup>	Insufficient information <sup>g</sup>	Insufficient information <sup>g</sup>	Insufficient information <sup>g</sup>	Insufficient information <sup>g</sup>	Insufficient information <sup>g</sup>	Insufficient information <sup>g</sup>
Selenium	2007	0 <sup>b</sup>	0 <sup>b</sup>	0 <sup>b</sup>	0 <sup>b</sup>	2.0 <sup>b</sup>	2.0 <sup>b</sup>	2.0 <sup>b</sup>	2.0 <sup>b</sup>

Continued

Substance	Year revised/released <sup>b</sup>	Land Use and Soil Texture							
		Agricultural <sup>a</sup>		Residential parks <sup>a</sup>		Commercial <sup>a</sup>		Industrial <sup>a</sup>	
		Coarse	Fine	Coarse	Fine	Coarse	Fine	Coarse	Fine
Sulfonam <sup>d</sup>	2006	0.8 <sup>b</sup>	0.8 <sup>b</sup>	0.8 <sup>b</sup>	0.8 <sup>b</sup>	0.8 <sup>b</sup>	0.8 <sup>b</sup>	0.8 <sup>b</sup>	0.8 <sup>b</sup>
Tetrahydrocyclohexene	1997	0.1 <sup>e</sup>	0.2 <sup>f</sup>	0.2 <sup>f</sup>	0.2 <sup>f</sup>	0.2 <sup>f</sup>	0.2 <sup>f</sup>	0.2 <sup>f</sup>	0.2 <sup>f</sup>
Thallium	1999	1 <sup>b</sup>	1 <sup>b</sup>	1 <sup>b</sup>	1 <sup>b</sup>	1 <sup>b</sup>	1 <sup>b</sup>	1 <sup>b</sup>	1 <sup>b</sup>
Toluene	2004	0.37 <sup>e</sup>	0.08 <sup>d</sup>	0.37 <sup>e</sup>	0.08 <sup>d</sup>	0.37 <sup>e</sup>	0.08 <sup>d</sup>	0.37 <sup>e</sup>	0.08 <sup>d</sup>
Surface	2004	0.37 <sup>e</sup>	0.08 <sup>d</sup>	0.37 <sup>e</sup>	0.08 <sup>d</sup>	0.37 <sup>e</sup>	0.08 <sup>d</sup>	0.37 <sup>e</sup>	0.08 <sup>d</sup>
Subsoil	2004	0.37 <sup>e</sup>	0.08 <sup>d</sup>	0.37 <sup>e</sup>	0.08 <sup>d</sup>	0.37 <sup>e</sup>	0.08 <sup>d</sup>	0.37 <sup>e</sup>	0.08 <sup>d</sup>
Trichloroethylene	2006	0.01 <sup>b,c</sup>	0.01 <sup>b,c</sup>	0.01 <sup>b,c</sup>	0.01 <sup>b,c</sup>	0.01 <sup>b,c</sup>	0.01 <sup>b,c</sup>	0.01 <sup>b,c</sup>	0.01 <sup>b,c</sup>
Uranium <sup>e</sup>	2007	23 <sup>b</sup>	23 <sup>b</sup>	23 <sup>b</sup>	23 <sup>b</sup>	23 <sup>b</sup>	23 <sup>b</sup>	23 <sup>b</sup>	23 <sup>b</sup>
Vanadium	1997	130 <sup>b</sup>	130 <sup>b</sup>	130 <sup>b</sup>	130 <sup>b</sup>	130 <sup>b</sup>	130 <sup>b</sup>	130 <sup>b</sup>	130 <sup>b</sup>
Xylenes	2004	11 <sup>f</sup>	2.4 <sup>f</sup>	11 <sup>f</sup>	2.4 <sup>f</sup>	11 <sup>f</sup>	2.4 <sup>f</sup>	11 <sup>f</sup>	2.4 <sup>f</sup>
Surface	2004	11 <sup>f</sup>	2.4 <sup>f</sup>	11 <sup>f</sup>	2.4 <sup>f</sup>	11 <sup>f</sup>	2.4 <sup>f</sup>	11 <sup>f</sup>	2.4 <sup>f</sup>
Subsoil	2004	11 <sup>f</sup>	2.4 <sup>f</sup>	11 <sup>f</sup>	2.4 <sup>f</sup>	11 <sup>f</sup>	2.4 <sup>f</sup>	11 <sup>f</sup>	2.4 <sup>f</sup>
Zinc	1999	200 <sup>b</sup>	200 <sup>b</sup>	200 <sup>b</sup>	200 <sup>b</sup>	200 <sup>b</sup>	200 <sup>b</sup>	200 <sup>b</sup>	200 <sup>b</sup>

Notes: <sup>a</sup> SQGs – soil quality guidelines for environmental health; <sup>b</sup> SQGs – soil quality guidelines for human health.

Fuente: [https://www.esdat.net/environmental%20standards/canada/soil/rev\\_soil\\_summary\\_tbl\\_7.0\\_e.pdf](https://www.esdat.net/environmental%20standards/canada/soil/rev_soil_summary_tbl_7.0_e.pdf)  
<https://spcommreports.ohchr.org/TMResultsBase/DownloadFile?gld=36306>

**Tabla 2. Resumen de Normas, Guías y Valores Antecedentes**

Parámetro	SSG USEPA	SHSCPA USEPA	SHSRV USEPA	VV Suiza	VS Suiza	CCME	TV VROM	IV VROM
	Guía	Norma	Norma	Norma	Norma	Guía	Guía	Guía
mg/Kg								
<b>Arsénico</b>	0,4	---	---	---	---	12	29	55
<b>Cadmio</b>	70	---	---	---	---	10	0,8	12
<b>Cromo</b>	230	---	---	---	---	64	100	380
<b>Mercurio</b>	23	---	---	---	---	6,6	0,3	10
<b>Plomo</b>	---	400	1.200	300	1000	140	85	530

Fuente: <https://spcommreports.ohchr.org/TMResultsBase/DownloadFile?gId=36306>

Tabla:  
Umbral de concentraciones totales de metales en suelos

Valor umbral (mg/kg)	Arsénico	Cobre	Plomo
Línea base, cuenca del estero Casablanca <sup>1</sup>	11	55	30
Línea base, cuenca del estero Aconcagua <sup>1</sup>	13	134	34
Límite legislativo en Italia <sup>2</sup>	20	120	100
Toxicidad para humanos <sup>3</sup>	20	n.i.	80

n.i. = no hay información disponible. No obstante, se ha estimado una dosis de referencia de ingesta oral de 0,04 mg de Cu por kilogramo del peso de cuerpo por día como el límite para generar toxicidad por cobre en humanos (adultos y niños) a partir de agua y alimentos (Taylor et al. 2020).

<sup>1</sup> Neaman et al. (2020).

<sup>2</sup> Ministry for Environment and Territory and Sea (2014).

<sup>3</sup> Concentración máxima permitida en áreas residenciales (Mielke et al. 1999, Mielke et al. 2011).

Fue nte: <https://www.induambiente.com/destacamos/metales-en-los-suelos>

Valor Umbral: Dosis o concentración por debajo de la cual no se espera que aparezca ningún efecto.