

Efecto de la materia orgánica del suelo en la retención de contaminantes

Effect of Soil Organic Matter in Contaminant Retention

MARITZA REYES GUZMÁN*

LUIS BARRETO**

RESUMEN

El propósito de este artículo es presentar algunas consideraciones generales sobre el rol que desempeña la materia orgánica de los suelos en el estudio de la movilidad de contaminantes como los metales pesados. Se revisó información sobre la calidad de la materia orgánica del suelo como factor importante respecto a la acumulación y liberación de metales pesados. El primero corresponde a la acumulación y liberación de metales pesados. El segundo hace referencia al pH. La tercera es la presencia de complejantes orgánicos. En el caso del plomo A, valores altos de pH del Pb pueden precipitar como hidróxido, fosfato y carbonato, a valores bajos de pH, este elemento se solubiliza muy lentamente. Respecto al cadmio aumenta a medida que aumenta el pH; sin embargo, la composición de la materia orgánica y la fase mineral del suelo influyen significativamente en su especiación. La materia orgánica adsorbe fuertemente el níquel, que se encuentra en formas orgánicas, principalmente como quelatos fácilmente solubles en la superficie del suelo. En caso del cobre, minerales del suelo como los óxidos de Fe-Mn, carbonatos, fosfatos y algunos arcillo-silicatos presentan una gran tendencia a enlazar Cu en una forma no difusible y muy estable en los suelos. El cromo (como Cr⁺³) predomina en la mayoría de los suelos como óxido e hidróxido insolubles.

Palabras clave: metales pesados, plomo, cromo, cobre, níquel, contaminación suelos.

ABSTRACT

The purpose of this paper is to present a few general considerations about the role played by soil organic matter in the study of the mobility of contaminants, such as heavy metals. Information was reviewed about the quality of soil organic matter as an important factor related to accumulation and release of heavy metals. The first part of the article talks about the accumulation and release of heavy metals. The second part refers to pH and the part third to the presence of organic complexing agents. In the case of lead A, high pH levels in Pb can precipitate as hydroxide, phosphate and carbonate. At low pH levels, this element dissolves very slowly. In the case of cadmium, it increases as pH increases. However, the organic matter's composition and the soil's mineral phase have a significant influence on their speciation. Nickel, which is found in organic forms, mostly as easily soluble chelates in the soil's surface, is strongly absorbed by organic matter. Copper, soil minerals such as Fe-Mn oxides, carbonates, phosphates and some clay silicates have a high tendency to bind Cu in soil, in a non-diffusible and very stable way. Chromium (as Cr⁺³) predominates in most soils as insoluble oxide and hydroxide.

Keywords: heavy metals, lead, chromium, copper, nickel, soil pollution.

FECHA DE ENVÍO: 21 DE OCTUBRE DE 2010 • FECHA DE ACEPTACIÓN: 12 DE DICIEMBRE DE 2010

* Química de la Universidad Nacional del Colombia, MSc en Química Universidad Nacional de Colombia. Profesora Asistente, Ingeniería Ambiental y Sanitaria Universidad de La Salle. Correo electrónico: mreyes@unisalle.edu.co.

** Ingeniero químico Universidad Nacional de Colombia, MSc Meteorología, Universidad Nacional de Colombia. Profesor Asistente, Ingeniería Ambiental y Sanitaria Universidad de La Salle. Correo electrónico: lubarrero@unisalle.edu.co.

Introducción

El suelo es un sistema dinámico que interactúa con el aire y estrechamente con las aguas superficiales y subterráneas, modificando su composición y grado de contaminación. En consecuencia, todo trabajo que involucre el estudio de la presencia de contaminantes, por ejemplo, los metales pesados, ya sea en suelos, en sedimentos, en aguas y en materia vegetal, necesariamente debe tener en cuenta el conjunto de características físicas y químicas que intervienen e influyen significativamente la movilidad de estos contaminantes. A continuación se presentan consideraciones generales sobre el papel que desempeña la materia orgánica de los suelos en el estudio de la movilidad de contaminantes como los metales pesados.

La calidad de la materia orgánica del suelo es un factor importante respecto a la acumulación y liberación de metales pesados por varias razones: tiene alta capacidad de acumulación de metales pesados, que al ser liberados de la materia orgánica entran en contacto directo con las plantas, las cuales proporcionan alimentos para el consumo humano, los que entrarían a causar problemas en animales y humanos (Moreno et ál., 2002; Gamiz et ál., 2010; Spalding et ál., 2010; Collins y Finneganl, 2010; Bannon et ál., 2009; Sakai et ál., 2009; Layton y Beamer, 2009, Chen et ál., 2008, Demond et ál., 2008).

La unión de metales pesados a otros componentes del suelo depende básicamente del pH y de la presencia de complejantes orgánicos (Tandy et ál., 2004; Uchimiya et ál., 2010; Dijkstra et ál., 2004; Hauser et ál., 2005; Vogeler y Thayalakumaran, 2005; Xu y Saiers, 2010; Martín-Ortiz et ál., 2010; Polubesova et ál., 2010; Porsch et ál., 2010). La acidez del suelo y la composición misma de la materia orgánica del suelo están sujetas a las variaciones de las condiciones del medioambiente. Por lo mismo, los mecanismos de retención pueden cambiar drásticamente.

La naturaleza y dinámica de la materia orgánica dependen fuertemente de la actividad biológica del suelo, como de los cambios ambientales del medio y los efectos de algunas actividades humanas (deforestación o drenaje de campos) (Loeppert et ál., 2002; Xu y Saiers, 2010; Woodruff y Cannon, 2010; Polubesova et ál., 2010; Bruggeman y Maes, 2010; Chakraborty et ál., 2010; Krishna et ál., 2010; Ding et ál., 2010; Ribes, et ál., 2002).

La materia orgánica del suelo guarda una relación directa con la presencia de metales pesados; así como ella afecta sustancialmente el destino de los metales en el suelo, a su vez, la presencia de éstos cambia significativamente la naturaleza y dinámica de la materia orgánica y con el tiempo puede afectar negativamente las condiciones biológicas de los organismos del suelo y de las plantas (Gutiérrez-Ruiz et ál., 2005; Juhasz et ál., 2010; Liu et ál., 2010; Knapp et ál. 2010; Vogeler y Thayalakumaran, 2005; Weng, et ál., 2002; Alloway, 1995; Schulin et ál., 1995; Grathwohl, 1990).

La composición y las interacciones de la materia orgánica influyen en las propiedades físicas del suelo; ésta puede formar complejos estables entre polímeros orgánicos y minerales que contribuyen a la formación y estabilización de la estructura y dado que está concentrada en la región más superficial y en la rizosfera, afecta directamente la actividad biológica y crecimiento de plantas, ya que controla significativamente fenómenos de intercambio de masa y energía, como infiltración de agua, evaporación, transpiración e intercambio de calor (Stevenson, 1982).

Rashid (1971), citado por Forstner y Wittman (1979), encontró que 1/3 parte de la capacidad total de enlace de los elementos con la materia orgánica se debe a la capacidad de intercambio catiónico (CIC), y las 2/3 partes dependen de las posiciones disponibles que existan como sitios de acomplejación. También estableció que la capacidad de enlace de los ácidos húmicos es mayor para iones bivalentes que para trivalentes.

Otros estudios —relacionados con la influencia del estado del humus en la retención de metales— concluyen que tiene más influencia la calidad del humus, gracias a su carácter polifuncional y capacidad quelatante, que la cantidad de humus del suelo, (Uchimiya et ál., 2010; Tandy et ál., 2004; Hargitai, 1989).

La alta reactividad química de la materia orgánica del suelo se debe básicamente a la alta densidad y diversidad de grupos funcionales que contiene. Esta polifuncionalidad provee las bases para retener una gama amplia de elementos y compuestos químicos y cataliza la degradación de muchos contaminantes orgánicos (Sharma et ál., 2010; Gamiz et ál., 2010; Pei et ál., 2010; Schindler et ál., 2009; Alloway, 1995; Schleyer y Blumberg, 1982; Greenland y Hayes, 1981; Huang and Schnitzer

1986). La habilidad de la materia orgánica para enlazar cationes no es solamente efectiva en la retención de elementos contaminantes, sino que también desempeña un papel importante en la dinámica de los suelos que hasta el momento no han tenido actividad antropogénica alguna (Schindler et ál., 2009; Tandy et ál., 2004; Gu et ál., 1994).

Composición de la materia orgánica del suelo

La materia orgánica del suelo incluye todo lo vivo e inerte que contiene carbono orgánico. La fracción viva comprende los organismos del suelo, incluyendo las raíces de las plantas (Brandt et ál., 2008; Yong Ran, et ál., 2007). La fracción inerte puede subdividirse operacionalmente en materia macroorgánica y humus. La materia macroorgánica está constituida por la materia orgánica que aún conserva su estructura morfológica original; en particular, incluye plantas, raíces y fragmentos visibles del *litter*. El *humus* es el material proveniente de la descomposición gradual y la mineralización final del material macroorgánico por parte de la actividad microbial de los organismos del suelo (Gustafsson, et ál., 2003; Oades, 1988). Esta clasificación de sustancias húmicas y sustancias no húmicas se basa en las siguientes características químicas:

Sustancias no húmicas

Comprenden todos aquellos compuestos biopolímeros o metabolitos intermedios de la materia viva. Cuantitativamente los más importantes son los carbohidratos como la celulosa, polímeros aromáticos como ligninas, y melaninas microbiales, proteínas y biomacromoléculas como los lípidos (Kogel-Knabner 1992). Los monómeros tienen cuantitativamente menos importancia, debido a que son productos de la degradación de sustancias húmicas y no húmicas, como aminoácidos, compuestos fenólicos y azúcares que son rápidamente metabolizados por microorganismos. Muchas de estas sustancias son fuertes acomplejantes, que contribuyen significativamente a la movilización de metales por desorción y disolución mineral y por su transporte hacia horizontes más profundos del suelo (Gustafsson et ál., 2003).

Las sustancias no húmicas pueden llegar a ser parte del humus mediante diferentes procesos de descomposición. Debido a su origen, los polímeros no húmicos se

caracterizan por contener subunidades con estructura química definida (Gustafsson et ál., 2003; Ribes et ál., 2002).

Sustancias húmicas

Se caracterizan por su extrema e irregular estructura química. Se clasifican de acuerdo con su solubilidad en ácidos y bases, así:

- *Humina*. El material completamente insoluble tanto en medio ácido como en básico, por lo general esta fracción es de color negro (Ribes et ál., 2002; Stevenson, 1982)
- *Ácidos húmicos*. La fracción de sustancias húmicas insoluble en medio ácido ($\text{pH} < 2$) pero soluble en medio básico. Los ácidos húmicos constituyen la mayor fracción extractable de las sustancias húmicas; son menos ácidos (acidez de 400-870 meq/100g) y tienen mayor peso molecular que los ácidos fúlvicos. Presentan colores de café oscuro a negro (Schulin, et ál., 1995). Esta fracción tiene estructura polimérica, aparentemente en forma de anillos y cadenas, está constituida principalmente por macromoléculas aromáticas (con rango de tamaño de 60-500 Å) con compuestos aminoácidos, carbohidratos, péptidos y compuestos alifáticos que se quelatan con los grupos aromáticos (Stevenson, 1982; Schulin et ál., 1995).
- *Ácidos fúlvicos*. La fracción de sustancias húmicas soluble en medio ácido y básico, razón por la que son extraídos después de remover los ácidos húmicos por acidificación. Tienen menor peso molecular y son considerablemente más ácidos (acidez de 900-1400 meq/100g) que los ácidos húmicos. Presentan coloraciones de amarillo claro a amarillo-café. Contiene estructuras aromáticas y alifáticas extensivamente sustituidas con oxígeno (Stevenson, 1982; Schulin et ál., 1995).

En términos generales, los ácidos húmicos y fúlvicos representan una mezcla heterogénea de polímeros coloidales con alta polifuncionalidad e hidrofiliidad (Sposito, 1989). La habilidad de los ácidos húmicos y fúlvicos para formar complejos estables con iones metálicos se basa en su alto contenido de grupos funcionales donores de electrones, en particular, $-\text{COOH}$, y $-\text{OH}$ fenólicos, también $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$, $=\text{N}$, $-\text{SH}$ y $\text{C}=\text{O}$ (Stevenson, 1982). Los ácidos fúlvicos tienen un

carácter más ácido que los húmicos, mientras que en los primeros el 50% de los grupos carboxílicos se disocian a un $\text{pH} = 3,5$, en los húmicos se disocian sólo a $\text{pH} = 6,0$. La materia húmica del suelo contribuye sustancialmente a la CIC del suelo (Schulin, et ál., 1995).

Asociación de la materia orgánica del suelo con los metales pesados

Los enlaces de los metales en el suelo obedecen a atracciones electrostáticas, interacciones ión-dipolo y formación de complejos. Por lo general, en el suelo los metales pesados pueden unirse a diferentes ligandos orgánicos e inorgánicos para formar complejos, razón por la que los cationes polivalentes desempeñan un importante papel en la agregación y coagulación de materia orgánica y coloides minerales. Existen varias evidencias de la formación de complejos de los ácidos fúlvicos y húmicos con cationes divalentes y trivalentes, (Amery et ál., 2007; Stevenson, 1982), que incluyen:

- La correlación entre el contenido de humus y retención de micronutrientes por el suelo.
- La habilidad de agentes quelatantes conocidos para extraer metales, con solubilización de parte de las sustancias húmicas.
- La retención selectiva de iones metálicos por ácidos húmicos y fúlvicos en presencia de resinas de intercambio iónico.
- El alto contenido de grupos funcionales que poseen oxígeno, tales como $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ fenólicos y grupos $>\text{C}=\text{O}$, confieren a los ácidos húmicos y fúlvicos una gran capacidad de formación de complejos con iones metálicos.

La estabilidad de los complejos *metal-ligandos orgánicos* está determinada por el número y naturaleza química de los átomos que forman el enlace con el ión metálico, el número de anillos formados, el número de átomos en el anillo, la naturaleza del ión metálico, la concentración de metales y ligandos, el pH y la fuerza iónica. Sin embargo, los parámetros que influyen significativamente en la estabilidad del complejo son el pH y las características químicas de la materia orgánica del suelo.

Plomo

McGrath (1984), Ganza et ál. (1987) y Davies et ál. (1988), citados por Davies (1995), concluyeron que el Pb se caracteriza por permanecer en formas insolubles en las capas superficiales del suelo. A valores altos de pH el Pb puede precipitar como hidróxido, fosfato y carbonato; a valores bajos de pH, este elemento se solubiliza muy lentamente (Lofts, et ál., 2005; Berti and Scott, 1997; Kabata-Pendías, 1992).

La distribución del Pb en las fases sólidas del suelo depende básicamente del pH y la CIC. La materia orgánica llega a ser la fase sólida de más influencia en el proceso de adsorción de este elemento (Howard y Sova, 1993). Otros estudios reportan que el Pb se asocia principalmente a minerales de arcilla, óxidos de Fe-Mn, hidróxidos de Fe-Al y a la materia orgánica, (Nolan, et ál., 2003; Kabata-Pendías, 1992).

Cadmio

El Cd es un elemento más móvil que el Pb y el Cu, debido a su baja afinidad por las formas adsorbentes. Las formas más comunes de Cd son solubles o adsorbidas en la fase sólida del suelo, evitando la precipitación en la mayoría de los suelos, cantidades extremadamente altas se pueden encontrar en forma de fosfatos y carbonatos. Por lo general, la adsorción del Cd aumenta a medida que aumenta el pH; sin embargo, son la composición de la materia orgánica y de la fase mineral del suelo, las que ejercen significativamente en su especiación; por ejemplo, suelos con altos contenidos de materia orgánica u óxidos de hierro adsorben más Cd que los que tienen grandes cantidades de arcillas tipo 2:1, aunque tengan alta CIC (Lofts et ál., 2005; Lis et ál., 2003; Lombi et ál., 2003; Alloway, 1995).

En general, la estabilidad de los complejos orgánicos que forma el Cd en la fase sólida es baja en comparación con los que forman elementos como el Cu y el Pb (Tsang and Lo, 2006; Lofts et ál., 2005; Lis et ál., 2003; Nolan et ál., 2003).

Níquel

La ferrita NiFe_2O_4 es la fase sólida más común en los suelos (McGrath, 1995). Las especies $\text{Ni}(\text{OH})^+$ y Ni^{+2} son las principales formas como se encuentra este elemento a valores de pH mayores de 8, mientras que en suelos ácidos predominan

el Ni^{+2} , NiSO_4 y NiHPO_4 , dependiendo de la concentración de sulfatos y fosfatos (Peltier et ál., 2010; Ernstberger et ál., 2005).

La materia orgánica adsorbe fuertemente el níquel, encontrándose en formas orgánicas, principalmente como quelatos fácilmente solubles en la superficie del suelo. Así, las fases que ejercen mayor retención de este elemento son la materia orgánica, los óxidos de Fe-Mn y los minerales de arcilla (Peltier et ál., 2010; Ernstberger et ál., 2005; Manceau et ál., 2003; Alloway, 1995).

Cobre

El Cu tiene una gran actividad química para interactuar con componentes minerales y orgánicos del suelo. Minerales del suelo como los óxidos de Fe-Mn, carbonatos, fosfatos y algunos arcillo-silicatos presentan una gran tendencia a enlazar Cu en una forma no difusible y muy estable en los suelos. En suelos con valores altos de pH, puede precipitar como sulfuro, carbonato e hidróxido, lo que indica que el elemento tiene poca movilidad, (Tsang and Lo, 2006; Karlsson et ál., 2006; Lofts et ál., 2005; Lombi et ál., 2003; Nolan et ál., 2003; Kabata-Pendías, 1992). Aunque este elemento tiene gran afinidad por la materia orgánica del suelo, su distribución depende básicamente del pH, de la abundancia y de la composición de la materia orgánica y de la fracción mineral (Lofts et ál., 2005).

Cromo

El cromo puede existir en varios estados de oxidación; sin embargo, las formas comunes y estables son Cr^{+3} y Cr^{+6} . El Cr^{+6} existe como anión, es muy móvil en el suelo y se considera la forma más tóxica, por lo general, en presencia de materia orgánica se reduce a Cr^{+3} . El Cr^{+3} es menos móvil y se adsorbe a las partículas del suelo más fuertemente, a pH 4 empieza a precipitar y a pH 5,5 precipita totalmente. Así, en la mayoría de los suelos el Cr^{+3} predomina como óxidos e hidróxidos insolubles (McGrath, 1995).

Técnicas de extracción de la materia orgánica del suelo

Se han elaborado múltiples investigaciones sobre la naturaleza de los diferentes extractantes usados en las técnicas de disolución parcial. En la extracción de metales

unidos a materia orgánica, se ha encontrado que el pirofosfato alcalino presenta importantes ventajas respecto a otros como el peróxido de hidrógeno e hipoclorito de sodio (Tao et ál., 2006; Thanh et ál., 2005; Kebin et ál., 2003; Oste et ál., 2002; Guangyao et ál., 2001; *Chao T.*, 1984; Hall et ál., 1996; Krishnamurti et ál., 1995). Son tres los reactivos comúnmente usados para extraer los metales asociados con esta fracción: peróxido de hidrógeno, hipoclorito de sodio y pirofosfato alcalino; cada uno tiene un uso en particular y restricciones en su efectividad. El peróxido de hidrógeno y el hipoclorito de sodio causan destrucción de la materia orgánica por oxidación mientras que el pirofosfato alcalino actúa como agente acomplejante. El uso de pirofosfato alcalino presenta las siguientes ventajas respecto a los otros dos extractantes (Hall et ál., 1996):

- El peróxido de hidrógeno y el hipoclorito de sodio también oxidan extensivamente sulfuros, como el ZnS , Cu_2S , $CuFeS_2$ y disuelven algunos óxidos como el MnO_2 .
- El peróxido de hidrógeno reacciona para formar ácido oxálico, conduciendo a la precipitación de oxalatos insolubles de calcio y plomo.
- El peróxido de hidrógeno puede disolver silicatos en muestras ricas en carbono orgánico, pero tiene pobre capacidad *buffer*, donde el pH disminuye rápidamente durante la extracción.
- El hipoclorito produce precipitación de metales, especialmente de hierro a valores altos de pH.

El carácter no oxidante del pirofosfato, lo convierte en el extractante más específico, mostrando ataques muy débiles sobre sulfuros, óxidos amorfos e hidróxidos alcalinos como el de hierro. La mayor efectividad del pirofosfato en remover la fracción extractable de metales unidos a la materia orgánica ha sido atribuida a la habilidad de formar quelatos con el calcio e iones trivalentes metálicos. La remoción de cationes enlaza sustancias húmicas floculadas, produciendo la subsecuente conversión de polianiones a sales solubles de sodio o potasio.

Referencias

- Alloway, B.J. (1995). *Soil Processes and Behavior of Metals. Heavy Metals in Soils*. 22nd Ed. London: Blackie Academic & Professional.
- Amery, F. et ál. (2007). The Copper-Mobilizing-Potential of Dissolved Organic Matter in Soils Varies 10-Fold Depending on Soil Incubation and Extraction Procedures. En: *Environmental Science & Technology*, 41 (7), 2277-2281.
- Bannon, D.I. et ál. (2009). Evaluation of Small Arms Range Soils for Metal Contamination and Lead Bioavailability. *Environmental Science & Technology*, 43 (24), 9071-9076.
- Berti, William R. and Scott D. (s. f.). *Cunningham, In-Place Inactivation of Pb in Pb-Contaminated Soils*.
- Bigalke, M.; Weyer, S. and Wilcke W. (2010). Copper Isotope Fractionation during Complexation with Insolubilized Humic Acid. *Environmental Science & Technology*, 44 (14), 5496-5502.
- Brandt, K.K.; Holm, P.E. and Nybroe, O. (2008). Evidence for Bioavailable Copper–Dissolved Organic Matter Complexes and Transiently Increased Copper Bioavailability in Manure-Amended Soils as Determined by Bioluminescent Bacterial Biosensors. *Environmental Science & Technology*, 42 (8), 3102-3108.
- Bruggeman, C. and Maes N. (2010). Uptake of Uranium (VI) by Pyrite under Boom Clay Conditions: Influence of Dissolved Organic Carbon. *Environmental Science & Technology*, 44 (11), 4210-4216.
- Burow, K.R. et ál. (2010). Nitrate in Groundwater of the United States, 1991-2003. *Environmental Science & Technology*, 44 (13), 4988-4997.
- Chakraborty, S. et ál. (2010). U (VI) Sorption and Reduction by Fe (II) Sorbed on Montmorillonite. *Environmental Science & Technology*, 44 (10), 3779-3785.
- Chao, T. (1984). Use of Partial Dissolution Techniques in Geochemical Exploration. *Journal of Geochemical Exploration* (20), 101-135.
- Chen, J.; Gaillardet J. and Louvat, P. (2008). Zinc Isotopes in the Seine River Waters, France: A Probe of Anthropogenic Contamination. *Environmental Science & Technology*, 42 (17), 6494-6501.
- Chun Chan, L. et ál. (2010). Characterization and Reactivity of Iron Nanoparticles prepared with added Cu, Pd, and Ni. *Environmental Science & Technology*, 44 (13), 5079-5085.
- Collins Chris D. and Finnegan E. (2010). Modeling the Plant Uptake of Organic Chemicals, Including the Soil–Air–Plant Pathway. *Environmental Science & Technology*, 44 (3), 998-1003.

- Darbha, G.K. et ál. (2010). Retention of Latex Colloids on Calcite as a Function of Surface Roughness and Topography. *Langmuir*, 26 (7), 4743-4752.
- Demond, A. et ál. (2008). Statistical Comparison of Residential Soil Concentrations of PCDDs, PCDFs, and PCBs from Two Communities in Michigan. *Environmental Science & Technology*, 42 (15), 5441-5448.
- Dijkstra, J.J.; Meeussen, J.C. L., and Comans, R.N. J. (2004). Leaching of Heavy Metals from Contaminated Soils: An Experimental and Modeling Study. *Environmental Science & Technology*, 38 (16), 4390-4395.
- Ding, Sh. et ál. (2010). Improvement of ^{31}P NMR Spectral Resolution by 8-Hydroxyquinoline Precipitation of Paramagnetic Fe and Mn in Environmental Samples. *Environmental Science & Technology*, 44 (7), 2555-2561.
- Elliot, H.; Liberati M. and Huang, C. (1986). Competitive Adsorption of Heavy Metals by Soils. *Journal Environment Quality*, 3 (1), 214-219.
- Ernstberger, H. et ál. (2005). Desorption Kinetics of Cd, Zn, and Ni Measured in Soils by DGT. *Environmental Science & Technology*, 39 (6), 1591-1597.
- Gamiz, B. et ál. (2010). Organoclays as Soil Amendments to Increase the Efficacy and Reduce the Environmental Impact of the Herbicide Fluometuron in Agricultural Soils. *J. Agric. Food Chem.*, 58 (13), 7893-7901.
- Gu, B. et ál. (1994). Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models. *Environmental Science & Technology*, 28 (1), 38-46.
- Guangyao, Sh. et ál. (2001). Potential Contributions of Smectite Clays and Organic Matter to Pesticide Retention in Soils, *J. Agric. Food Chem.*, 49 (6), 2899-2907.
- Gulley-Stahl H. et ál. (2010). Surface Complexation of Catechol to Metal Oxides: An ATR-FTIR, Adsorption, and Dissolution Study. *Environmental Science & Technology*, 44 (11), 4116-4121.
- Gustafsson, J.P. and Pavlina Pechová, D.B. (2003). Modeling Metal Binding to Soils: The Role of Natural Organic Matter. *Environmental Science & Technology*, 37 (12), 2767-2774.
- Gutiérrez-Ruiz, M. et ál. (2005). Natural Attenuation of Arsenic in Semiarid Soils Contaminated by Oxidized Arsenic Wastes. *Advances in Arsenic Research*, Chapter 17, 235-252. *ACS Symposium Series*, 915.
- Hargitai, L. (1994). *The Role of Hydrophility and Organophilicity in the Movement of Toxic Elements in Soil*. Documento procedente del 15th Word Congress of Soil Science: Commission II: Symposia; Vol. 3a; Acapulco, México.
- Hauser, L. et ál. (2005). Column Extraction of Heavy Metals from Soils Using the Biodegradable Chelating Agent EDDS. *Environmental Science & Technology*, 39 (17), 6819-6824.

- Huang, Jen-How and Kretzschmar, R. (2010). Sequential Extraction Method for Speciation of Arsenate and Arsenite in Mineral Soils. *Anal. Chem.*, 82 (13), 5534-5540.
- Johnson, M.D.; Weilin H. and Weber, W.Jr. (2001). *A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments*. 13. Simulated Diagenesis of Natural Sediment Organic Matter and Its Impact on Sorption/Desorption Equilibria, *Environmental Science & Technology*, 35 (8), 1680-1687.
- Jozef, L. et ál. (2003). Thallium in Soils and Stream Sediments of a Zn–Pb Mining and Smelting Area, *Environmental Science & Technology*, 37 (20), 4569-4572.
- Juhasz, A.L. et ál. (2010). Determination of Cadmium Relative Bioavailability in Contaminated Soils and Its Prediction Using in Vitro Methodologies. *Environmental Science & Technology*, 44 (13), 5240-5247.
- Kebin, L. et ál. (2003). Influence of Organic Matter and pH on Bentazone Sorption in Soils, *J. Agric. Food Chem.*, 51 (18), 5362-5366.
- Kevvai, L.; Kevvai, T. and Sippola, J. (1997). Soil Extractants Used in Estonia and Finland, Their Extraction Power, and Suitability for Testing Estonian Soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 28 (3-5), 197-203.
- Knapp, Ch.W. et ál. (2010). Evidence of Increasing Antibiotic Resistance Gene Abundances in Archived Soils since 1940. *Environmental Science & Technology*, 44 (2), 580-587.
- Krishnamurti, P.M. et ál. (1995). Speciation of Particulate-Bound Cadmium of Soils and Its Bioavailability. *Analyst*, March, 120: 659-665.
- Layton, D.W. and Beamer, P.I. (2009). Migration of Contaminated Soil and Airborne Particulates to Indoor Dust. *Environmental Science & Technology*, 43 (21), 8199-8205.
- Liu, G. et ál. (2010). Copper Doping Improves Hydroxyapatite Sorption for Arsenate in Simulated Groundwaters. *Environmental Science & Technology*, 44 (4), 1366-1372.
- Loeppert, R.H. et ál. (2002). Quantity and Speciation of Arsenic in Soils by Chemical Extraction. *Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Elements*, Chapter 4, 42-56. *ACS Symposium Series*, Volume 835.
- Lofts, S.; Spurgeon, D. and Svendsen, C. (2005). Fractions Affected and Probabilistic Risk Assessment of Cu, Zn, Cd, and Pb in Soils Using the Free Ion Approach, *Environmental Science & Technology*, 39 (21), 8533-8540.
- Lombi, E. et ál. (2003). Lability of Cd, Cu, and Zn in Polluted Soils Treated with Lime, Beringite, and Red Mud and Identification of a Non-Labile Colloidal Fraction of Metals Using Isotopic Techniques, *Environmental Science & Technology*, 37 (5), 979-984.
- Lucena, J. et ál. (1992). Valoración de Métodos de Extracción de Mercurio en Suelos Contaminados. *Suelo y Planta*, 748-755.

- Manceau, A. et ál. (2003). Molecular-Scale Speciation of Zn and Ni in Soil Ferromanganese Nodules from Loess Soils of the Mississippi Basin, *Environmental Science & Technology*, 37 (1), 75-80.
- Marín-Benito, J.M. et ál. (2009). Effect of Spent Mushroom Substrate Amendment of Vineyard Soils on the Behavior of Fungicides: 2. Mobility of Penconazole and Metalaxyl in Undisturbed Soil Cores. *J. Agric. Food Chem.*, 57 (20), 9643-9650.
- Marín-Benito, J.M. et ál. (2009). Effect of Spent Mushroom Substrate Amendment of Vineyard Soils on the Behavior of Fungicides: 2. Mobility of Penconazole and Metalaxyl in Undisturbed Soil Cores. *J. Agric. Food Chem.*, 57 (20), 9643-9650.
- Martín-Ortiz, D.; Hernández-Apaolaza, L. and Gárate, A. (2010). Wheat (*Triticum aestivum* L.) Response to a Zinc Fertilizer Applied as Zinc Lignosulfonate Adhered to a NPK Fertilizer. *J. Agric. Food Chem.*, 58 (13), 7886-7892.
- Moreno, D.A. et ál. (2002). Accumulation of Zn, Cd, Cu, and Pb in Chinese Cabbage As Influenced by Climatic Conditions under Protected Cultivation. *J. Agric. Food Chem.*, 50 (7), 1964-1969.
- Nguyen, T.; Goss, K. and Ball, W. (2005). Polyparameter Linear Free Energy Relationships for Estimating the Equilibrium Partition of Organic Compounds between Water and the Natural Organic Matter in Soils and Sediments, *Environmental Science & Technology*, 39 (4), 913-924.
- Nolan, A.L.; McLaughlin, M.J. and Mason, S.D. (2003). Chemical Speciation of Zn, Cd, Cu, and Pb in Pore Waters of Agricultural and Contaminated Soils Using Donnan Dialysis, *Environmental Science & Technology*, 37 (1), 90-98.
- Oste, L.A.; Temminghoff, E. J. M. and Van Riemsdijk, W. H. (2002). Solid-solution Partitioning of Organic Matter in Soils as Influenced by an Increase in pH or Ca Concentration, *Environmental Science & Technology*, 36 (2), 208-214.
- Pei, Zh. et ál. (2010). Coadsorption of Ciprofloxacin and Cu(II) on Montmorillonite and Kaolinite as Affected by Solution pH. *Environmental Science & Technology*, 44 (3), 915-920.
- Peltier, E.; Van der Lelie, E. and Sparks, D. (2010). Formation and Stability of Ni-Al Hydroxide Phases in Soils, *Environmental Science & Technology*, 44 (1), 302-308.
- Polubesova, T.; Eldad, Sh. and Chefetz, B. (2010). Adsorption And Oxidative Transformation Of Phenolic Acids By Fe(III)-Montmorillonite. *Environmental Science & Technology*, 44 (11), 4203-4209.
- Porsch, K. et ál. (2010). In-Situ Magnetic Susceptibility Measurements As a Tool to Follow Geomicrobiological Transformation of Fe Minerals. *Environmental Science & Technology*, 44 (10), 3846-3852.

- Räisänen, M.; Hämäläinen, L. and Westerberg L. (1992). Selective Extraction and Determination of Metals in Organic Stream Sediments. *Analyst*, March, 117: 623-628.
- Ribes, A. et ál. (2002). Temperature and Organic Matter Dependence of the Distribution of Organochlorine Compounds in Mountain Soils from the Subtropical Atlantic (Teide, Tenerife Island), *Environmental Science & Technology*, 36 (9), 1879-1885.
- Sakai, M. et ál. (2009). Relationship between Dieldrin Uptake in Cucumber and Solvent-Extractable Residue in Soil. *J. Agric. Food Chem.*, 57 (23), 11261-11266.
- Schindler, M. et ál. (2009). C. Hydrous Silica Coatings: Occurrence, Speciation of Metals, and Environmental Significance. *Environmental Science & Technology*, 43 (23), 8775-8780.
- Schleyer, W.L. and Blumberg, J.G. (1982). Health, Safety, and Environmental Aspects of Soluble Silicates. *Soluble Silicates*, Chapter 4, 49-69. *ACS Symposium Series*, Volume 194.
- Sharma, P.; Ofner, J. and Kappler, A. (2010). Formation of Binary and Ternary Colloids and Dissolved Complexes of Organic Matter, Fe and As. *Environmental Science & Technology*, 44 (12), 4479-4485.
- Shu, T. et ál. (2006). A Chemical Extraction Method for Mimicking Bioavailability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Wheat Grown in Soils Containing Various Amounts of Organic Matter, *Environmental Science & Technology*, 40 (7), 2219-2224.
- Spalding, P.; Brooks Scott, C. and Watson, D.B. (2010). Hydrogel-Encapsulated Soil: A Tool to Measure Contaminant Attenuation In Situ. *Environmental Science & Technology*, 44 (8), 3047-3051.
- Tandy, S. et ál. (2004). Extraction of Heavy Metals from Soils Using Biodegradable Chelating Agents. *Environmental Science & Technology*, 38 (3), 937-944.
- Terzano, R. et ál. (2007). Assessing the Origin and Fate of Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, and V in Industrial Polluted Soil by Combined Microspectroscopic Techniques and Bulk Extraction Methods. *Environmental Science & Technology*, 41 (19), 6762-6769.
- Torbjörn, K.; Persson, P. and Skyllberg, U. (2006). Complexation of Copper(II) in Organic Soils and in Dissolved Organic Matter – EXAFS Evidence for Chelate Ring Structures *Environmental Science & Technology*, 40 (8), 2623-2628.
- Tsang, D.C.W. and Lo, M.C. (2006). Competitive Cu and Cd Sorption and Transport in Soils: A Combined Batch Kinetics, Column, and Sequential Extraction Study, *Environmental Science & Technology*, 40 (21), 6655-6661.
- Uchimiya, M. et ál. (2010). Immobilization of Heavy Metal Ions (Cu^{II}, Cd^{II}, Ni^{II}, and Pb^{II}) by Broiler Litter-Derived Biochars in Water and Soil. *J. Agric. Food Chem.*, 58 (9), 5538-5544.

- Vogeler, I. and Thayalakumaran, T. (2005). Transport and Reactions of ESTA in Soils: Experiments and Modeling. *Biogeochemistry of Chelating Agents*, Chapter 19, 316-335 *ACS Symposium Series*, Volume 910.
- Woodruff, L.G. and Cannon, W.F. (2010). Immediate and Long-Term Fire Effects on Total Mercury in Forests Soils of Northeastern Minnesota. *Environmental Science & Technology*, 44 (14), 5371-5376.
- Xiangdong, L. et ál. (1995). Chemical Partitioning of the New National Institute of Standards and Technology Standard Reference Materials (SRM 2709-2711) by Sequential Extraction Using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *Analyst*, May, 120: 141-1419.
- Xu, N. and Saiers, J.E. (2010). Temperature and Hydrologic Controls on Dissolved Organic Matter Mobilization and Transport within a Forest Topsoil. *Environmental Science & Technology*, 44 (14), 5423-5429.
- Yonebayashi, K. et ál. (1994). Distribution of Heavy Metals among Different Bonding Forms in Tropical Peat Soils. *Soil Science and Plant Nutrition*, 40 (3), 425-434.
- Yong, R. et ál. (2007). Strong Sorption of Phenanthrene by Condensed Organic Matter in Soils and Sediments *Environmental Science & Technology*, 41 (11), 3952-3958.
- Zhang, M. et ál. (1997). Chemical Association of Cu, Zn, Mn y Pb in Selected Sandy Citrus Soils. *Soil Science*, 162 (3), 181-188.
- Zhiguo, P. et ál. (2010). Coadsorption of Ciprofloxacin and Cu(II) on Montmorillonite and Kaolinite as Affected by Solution pH. *Environmental Science & Technology*, 44 (3), 915-920.

