

Prólogo

El recurso suelo sustenta un gran número de funciones esenciales para la vida, tanto ambientales como económicas, productivas y sociales. Nuestra sociedad ha ido reconociendo paulatinamente la importancia de su adecuada gestión y utilización, particularmente porque se trata de un recurso natural frágil y no renovable, el cual es difícil y costoso recuperar, una vez que sus propiedades han sido alteradas.

Debido a lo anterior, el Ministerio del Medio Ambiente ha incorporado como una tarea relevante de su gestión, el avanzar en la evaluación, desarrollo y fortalecimiento de los instrumentos, elaboración de los respectivos planes de trabajo y la educación ciudadana en materia de suelo.

Tras la modificación de la institucionalidad ambiental, es deber del Ministerio de Medio Ambiente *“Proponer políticas y formular normas, planes y programas en materia de residuos y suelos contaminados...”*. De esta forma, el Ministerio de Medio Ambiente adquirió nuevas competencias legales en esta materia, las que vienen a especificar el contenido de la garantía constitucional de vivir en un ambiente libre de contaminación.

Hasta el año 2011, no existía un diagnóstico detallado sobre las actividades productivas potencialmente contaminantes, lo que hacía prácticamente desconocida la cantidad y características de los suelos y sitios contaminados. Para encarar esta situación, el MMA ha estado desarrollando desde el año 2012 un Plan de Gestión de Suelos con Potencial Presencia de Contaminantes, basado en un enfoque de atenuación de los riesgos a las personas y al ambiente.

El Plan de Gestión de Suelos con Potencial Presencia de Contaminantes desarrollado por el Ministerio de Medio Ambiente abarca distintas etapas, desde la identificación y evaluación de los sitios, hasta la propuesta de medidas de control del riesgo a las personas, su aplicación y validación, de forma de gestionar los suelos de manera eficaz y oportuna. Para llevar a cabo este Plan, el MMA aprobó mediante la Res. Ex. 1690/2011 la metodología para la identificación y evaluación preliminar de suelos abandonados con presencia de contaminantes (Resolución que fue complementada posteriormente por la Res.Ex. 406/2013, que aprueba la metodología para la gestión de suelos con potencial presencia de contaminantes.).

La metodología considera tres fases de aplicación. La primera fase está orientada a efectuar una identificación y priorización de suelos con potencial presencia de contaminantes (SPPC) en cada región, mientras que la segunda fase tiene por objeto proceder a una evaluación e investigación confirmatoria y la tercera a la evaluación del riesgo y desarrollo de un plan de acción para su gestión.

Esta Guía describe métodos de terreno y procedimientos que pueden ser usados en los procesos de muestreo y análisis químico de contaminantes metálicos vinculados a estudios de niveles background, evaluación confirmatoria de suelos/sitios con potencial presencia de contaminantes, así como para la evaluación de riesgo de los mismos. Ésta pretende ser una herramienta para ayudar a estandarizar la evaluación de los suelos/sitios con potencial presencia de contaminantes del país.

La División de Recursos Naturales, Residuos y Evaluación de Riesgo, agradece la dirección y coordinación de la Sección de Evaluación de Riesgo así como también al equipo del EULA de la Universidad de Concepción que apoyó su elaboración.

Leonel Sierralta Jara
Jefe División de Recursos Naturales, Residuos y Evaluación de Riesgo
Santiago, Octubre de 2013

INDICE DE CONTENIDOS

Prólogo	01
Índice de contenidos	02
Resumen de las guías	05

1 INTRODUCCIÓN

Introducción	06
---------------------------	----

2 DEFINICIONES

2.1 Definiciones generales	08
2.2 Niveles basales de concentración o “background”	10

3 MUESTREO DE SUELOS PARA DETERMINACIÓN DE LOS VALORES BASALES O BACKGROUND

3.1 Generalidades	11
3.2 Identificación de Áreas Background	13
3.2.1 Selección del sitio de referencia (background)	13
3.2.2 Objetivos del estudio background	16
3.2.3 Estrategia de muestreo	19
3.2.4 Procesamiento de datos	20
3.2.5 Evaluación de las Concentraciones	21

4 MUESTREO DE SUELOS PARA LA INVESTIGACIÓN CONFIRMATORIA DE SUELOS/SITIOS CON POTENCIAL PRESENCIA DE CONTAMINANTES

4.1 Revisión de información preliminar	22
4.1.1 Fuentes de contaminación	22
4.1.2 Modelo Conceptual del Sitio (MCS)	28
4.2 Elaboración y ejecución de un plan de muestreo	33
4.2.1 Generalidades	33
4.2.2 Planificación del muestreo	33
4.2.3 Estudios preliminares	34
4.2.4 Descripción del sitio	35
4.2.5 Patrones de muestreo	35
4.2.6 Tipos de muestras	37
4.2.7 Determinación del número de muestras	39
4.2.8 Profundidad del muestreo	39

4.2.9	Cantidad de muestras	42
4.2.10	Plan de control y aseguramiento de la calidad	43
4.2.11	Validación del modelo conceptual del sitio	43
4.2.12	Requerimientos de monitoreo	44
4.3	Protocolo de muestreo detallado de suelo	48
4.4	Orientaciones para establecer protocolos de muestreo	52
4.5	Comparación del nivel de contaminantes existentes en un suelo/sitio determinado con valores de referencia	53
4.6	Mejoramiento del modelo conceptual preliminar del SPPC	61

PROTOCOLOS DE ANÁLISIS QUÍMICO PARA ZONAS BACKGROUND Y SUELOS/SITIOS CON POTENCIAL PRESENCIA DE CONTAMINANTES

5.1	Zonas background	64
5.2	Suelos/sitios con potencial presencia de contaminantes	69
5.3	Protocolo general de análisis químicos	70
5.3.1	Preparación de muestra seca al aire < 2mm	70
5.3.2	Análisis de Humedad por pérdida de masa a 105°C.	71
5.3.3	pH por suspensión y determinación Potenciométrica	73
5.3.4	Conductividad por extracto de saturación y determinación y por conductivimetría (Suelos Salinos pH >6.5)	75
5.3.5	Conductividad en Extracto 1:5 y Determinación por Conductivimetría	79
5.3.6	Análisis de Macroelementos con Extracción con solución de Acetato de Amonio 1 mol/L a pH 7,0 y Determinación por espectrometría de Absorción y emisión Atómica, con Lantano	79
5.3.7	Análisis de macroelementos en Extracto de Saturación y determinación por espectrometría de Absorción y emisión Atómica, con Lantano. (Suelos Salinos pH>6.5)	80
5.3.8	Análisis de Materia Orgánica y TOC por combustión Húmeda y Determinación Colorimétrica del Cromato Reducido.	83
5.3.9	Análisis de Azufre por Extracción con Solución de Dihidrogeno Fosfato de Calcio 0,01 mol/L y Determinación Turbidimétrica	85
5.3.10	Análisis de Azufre en Extracto de Saturación y Determinación por Colorimetría con Cromatode Bario (Suelos Salinos pH >6.5)	87
5.3.11	Análisis de Fósforo por Extracción con Solución de Bicarbonato de Sodio 0,5 MOL/l a pH 8,5 y determinación Colorimétrica del Azulde Molibdeno.	90
5.3.12	Análisis de Hidrocarburos	92
5.3.13	Análisis de Metales Pesados Totales (Arsénico, Plomo, Cobre, Mercurio, Cadmio, Fierro, Zinc, Cromo, Manganeso).	94
5.3.14	Lectura de Metales pesados por absorción Atómica Llama	96
5.3.15	Análisis de PCBs en Suelos	97
5.3.16	Determinación del contenido de humedad	99
5.3.17	Determinación de la temperatura del suelo	100
5.4	Análisis in situ	101

6 ANÁLISIS ECONÓMICO DE LAS ALTERNATIVAS DE ANÁLISIS QUÍMICOS Y MUESTREO

Análisis económico de las alternativas de análisis químicos y muestreo 102

7 REFERENCIAS

Referencias 107

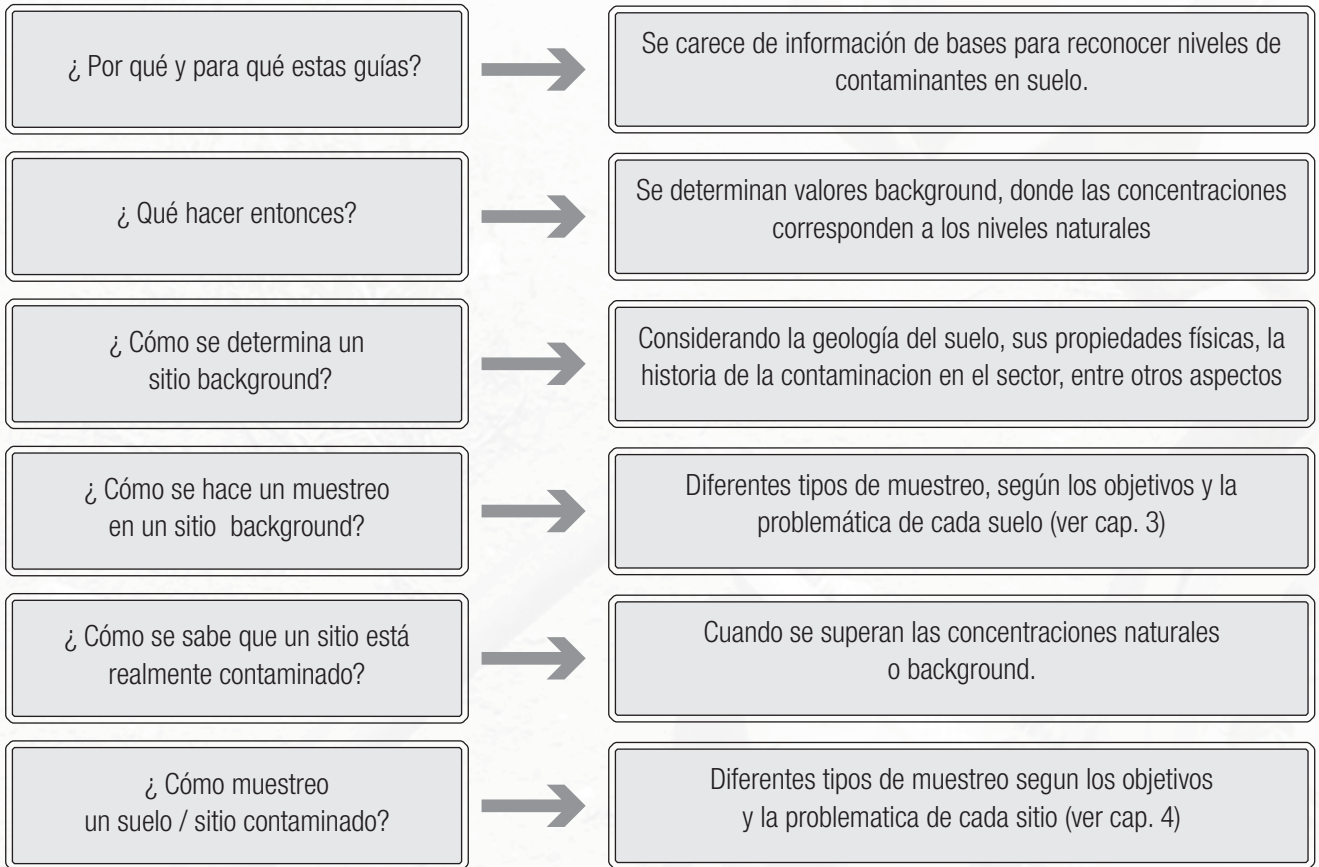
ANEXO A: FICHA TIPO DE MUESTREO

Ficha tipo de muestreo 114

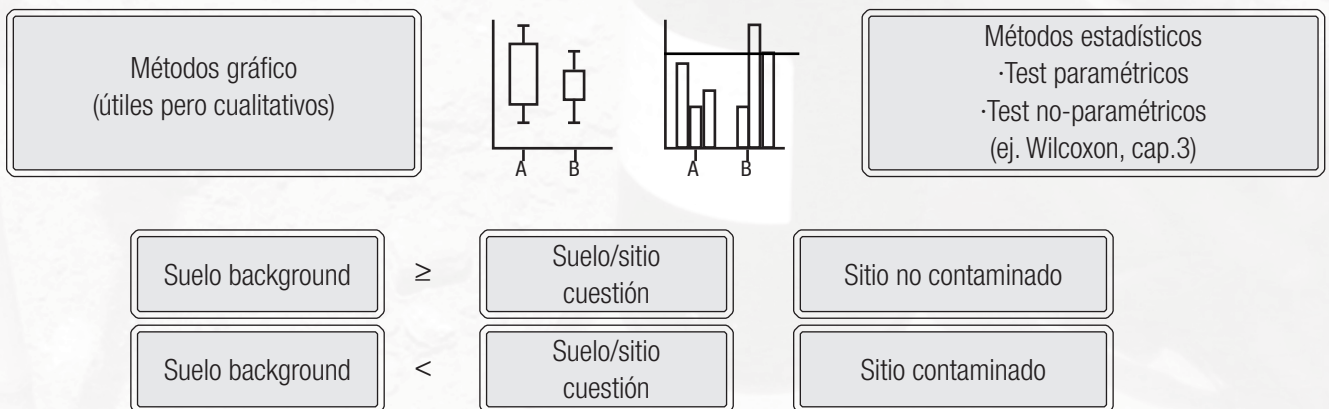
ANEXO B: INFORMACIÓN SOBRE LA NORMATIVA NACIONAL E INTERNACIONAL

	Información sobre la normativa nacional e internacional	117
1	Normativa nacional	118
2	Normativa Internacional sobre Determinación de Valores Background	122
	2.1 Alemania	122
	2.2 Australia	126
	2.3 Estados Unidos	128
	2.4 Nueva Zelanda	130
	2.5 Organización de las Naciones Unidas (ONU).....	134
	2.6 Suiza	135

RESUMEN DE LAS GUÍAS



Tengo valores sitios background y sitio potencialmente contaminado. ¿Cómo comparo?



1 INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, la sociedad ha ido reconociendo paulatinamente la importancia de una adecuada gestión y utilización del suelo, particularmente porque se trata de un recurso natural frágil y no renovable, el cual es difícil y costoso recuperar una vez que sus propiedades han sido alteradas.

En términos generales se puede establecer que respecto del recurso suelo existen dos grandes problemas, la pérdida de suelo y la contaminación del mismo. El primero se debe a que la tasa de formación de suelo es muy lenta; por el contrario, la pérdida de suelo es un proceso muy rápido y en muchos casos casi irreversible.

La contaminación del suelo es la ocurrencia de contaminantes en el suelo por sobre un determinado nivel de referencia, que causa un deterioro o pérdida de una o más de las funciones del suelo. También la contaminación del suelo puede ser considerada como la presencia de compuestos químicos de origen antropogénico, que alteran el ambiente natural del suelo. Este tipo de contaminación puede producirse por la ruptura de estanques de almacenamiento de compuestos, por la aplicación de plaguicidas, por la percolación del agua superficial, por el lixiviado de vertederos o de sitios industriales, por la depositación de contaminantes desde la atmósfera, etc. Entre los compuestos químicos contaminantes más comunes del suelo se encuentran los hidrocarburos, solventes, plaguicidas y metales pesados. La ocurrencia de este fenómeno está correlacionada con el grado de industrialización y la intensidad de uso de los productos químicos mencionados.

La contaminación de suelo puede ocurrir por sustancias líquidas o sólidas que se mezclan con la matriz natural del suelo. Generalmente los contaminantes en el suelo se encuentran adheridos a las partículas de suelo, o también pueden encontrarse en forma independiente, entre los espacios intersticiales, o a su entierro, se movilizan a través de diferentes rutas de contaminación. Se puede dar el caso que incluso aquellas partículas liberadas a través un proceso industrial por medio de una chimenea, se depositen en el suelo a medida que van siendo transportadas en el aire. Otra forma de contaminación de suelo ocurre cuando el agua de escorrentía “lava” sectores industriales con altos niveles de contaminantes, que finalmente llegan al suelo.

Los contaminantes del suelo pueden generar un daño en la biota (flora y fauna), a través de la ingesta, inhalación o contacto directo. Sobre las personas, el daño se puede generar a través de la ingesta o también a través del contacto directo por actividades laborales o lúdicas, pero especialmente a través de la inhalación de material particulado.

Por otra parte, muchos sitios han sido contaminados previamente por el desarrollo de actividades industriales, desarrolladas en forma tradicional y que actualmente se encuentran inactivas. Estos sitios pueden presentar un peligro para el ambiente, por lo que requieren de una adecuada evaluación y en algunos casos, remediación.

En Chile, el Informe del Estado del Medio Ambiente (2011) señala que no existe un detallado análisis de las actividades industriales que históricamente han generado algún grado de contaminación de suelos, por lo que se desconoce exactamente la cantidad y características de los suelos y

sitios contaminados. No obstante el mismo informe señala que existirían más de 1500 sitios con potencial presencia de contaminantes, que pueden ser dañinos para la salud de las personas y/o el medio ambiente, sobre los que se requiere realizar análisis más detallados.

Debido a lo anterior, el Ministerio del Medio Ambiente (MMA) ha incorporado como tarea central de su gestión, el avanzar en la evaluación, desarrollo y fortalecimiento de instrumentos, elaboración de planes de trabajo y la educación ciudadana en materia de suelo. Cabe destacar que para el MMA, la definición de suelo no sólo considera los aspectos pedológicos, sino que también entiende al suelo como una porción de terreno que puede eventualmente experimentar algún grado de contaminación. En consecuencia se definió al suelo abandonado con potencial presencia de contaminantes (SAPPC), como el “lugar o terreno delimitado geográficamente en el que se desarrollan o han desarrollado actividades potencialmente contaminantes. Incluye a suelos abandonados y activos o en operación”¹.

Tras la modificación de la institucionalidad ambiental, es deber del MMA “proponer políticas y formular normas, planes y programas en materia de residuos y suelos contaminados”. De esta forma, el MMA adquirió nuevas competencias legales en esta materia, las que vienen a especificar el contenido de la garantía constitucional de vivir en un ambiente libre de contaminación.

En gran parte del territorio, si bien se conocen los tipos de suelo, no existe un conocimiento detallado sobre las concentraciones naturales de los elementos químicos en el suelo y, menos aún, sobre los niveles de contaminantes capaces de generar un problema en la salud de las personas y los ecosistemas.

En este sentido, la presente guía desarrolla protocolos estandarizados que identifican los tipos de muestreo y análisis químico a aplicar en la matriz suelo, distinguiendo la diferencia de las metodologías de muestreo para la definición de los niveles basales o background, la confirmación de la presencia de contaminantes y para la evaluación de los riesgos asociados a la exposición sobre éstos.

¹ Guía Metodológica para la Gestión de Suelos con Potencial Presencia de Contaminantes (2012). Fundación Chile

2 DEFINICIONES

2.1 Definiciones generales

Actividad Potencialmente Contaminante: actividad que produce utiliza, manipula, maneja, almacena, trata o dispone sustancias, que por sus características físico-químicas, biológicas y toxicológicas, produce o puede producir daños momentáneos o permanentes a la salud humana y ecosistemas.

CIC (Capacidad de Intercambio Catiónico): es una medida de la cantidad de cationes que un peso determinado de suelo puede mantener en forma intercambiable, a un pH dado; en otras palabras, la CIC es una medida de la carga negativa que es capaz de desarrollar un suelo a ese pH. La CIC es una propiedad química importante del suelo que se usa para clasificar suelos, como indicador de la fertilidad y conducta medioambiental de los suelos.

Contaminante: Todo elemento, compuesto, sustancia, derivado químico o biológico, energía, radiación, vibración, ruido, o una combinación de ellos, cuya presencia en el ambiente, en ciertos niveles, concentraciones o períodos de tiempo, pueda constituir un riesgo a la salud de las personas, a la calidad de vida de la población, a la preservación de la naturaleza o a la conservación del patrimonio ambiental. (Ley sobre Bases Generales del Medio Ambiente, Título I, art. 2 letra d).

Contaminantes de interés: Contaminantes que poseen mayor probabilidad de estar presentes en los componentes ambientales potencialmente contaminados (suelo, aire y agua), determinados en base a muestreos de tipo exploratorio o por información de la actividad productiva o industrial desarrollada y que revisten mayores riesgos para la salud de la población y/o el ecosistema.

Contención: es la manera de prevenir la propagación de emisiones de contaminantes que revisten un riesgo para la salud de las personas o del medio ambiente. La contención no elimina la fuente de contaminación.

Daño Ambiental: Toda pérdida, disminución, detrimento o menoscabo significativo inferido al medio ambiente o a uno o más de sus componentes. (LBGMA, art. 2, letra e, Título I).

Dataset: set de datos ambientales, factible de ser utilizado para análisis estadísticos posteriores.

Escenario de uso del suelo: Corresponde a una categorización del uso del suelo basado en la exposición de las personas y al uso que se le da al territorio, pudiendo considerar tres usos principales: agrícola, recreacional e industrial/comercial. Debido a los diferentes usos, se determinarán valores de contaminantes distintos para cada escenario.

Estadística no-paramétrica: conjunto de diferentes tests estadísticos que no requieren que los datos a trabajar tengan una distribución conocida.

Estadística paramétrica: conjunto de diferentes pruebas estadísticas que asumen que los datos tienen una distribución conocida (e.g. distribución normal).

Evaluación de Riesgo Ambiental: Procedimiento de análisis de la contaminación potencial presente en un lugar determinado, cuyo objetivo es establecer el riesgo que la misma supone, en el presente o futuro, para los sujetos de protección (poblaciones humanas, ecosistemas u otros recursos), de acuerdo con las características específicas del caso. Su finalidad es entregar elementos para tomar decisiones sobre la gestión del riesgo y las consecuentes medidas a adoptar. (Res. Ex. N°406/2013).

Gestión de riesgo: Proceso orientado a decidir si un riesgo evaluado es lo suficientemente significativo como para representar un problema de orden público, y establecer las acciones y los medios apropiados para su control, mitigación o reducción (Res. Ex. N°406/2013).

Materia orgánica: el término se usa para caracterizar todo el material orgánico del suelo incluyendo el humus. Se puede dividir en i) materia orgánica activa; incluyendo restos frescos o parcialmente descompuestos de plantas y animales, incluyendo los organismos vivos del suelo, ii) humus no estable; que comprende a restos orgánicos en avanzado estado de descomposición y productos sintetizados por microorganismos, y iii) humus estable; formado por sustancias húmicas de elevado peso molecular.

Metales Pesados: Elementos químicos metálicos de elevado peso atómico, tales como mercurio, cromo, cadmio, arsénico y plomo, que incluso en cantidades pequeñas pueden causar daño a los seres vivos. No se degradan ni descomponen y tienden a acumularse en plantas, animales y seres humanos, causando problemas a la salud.

Nivel Basal o Nivel Background: Concentración natural de un elemento químico en un suelo que no ha sido alterado por la actividad humana, localizado en las cercanías del suelo y/o sitio con potencial presencia de contaminantes.

Peligro: Se refiere a la capacidad intrínseca de las sustancias para causar daño. El término “peligroso” define la capacidad de una sustancia de producir efectos adversos en los organismos.

pH del suelo: es una indicación del grado de acidez o basicidad del suelo, comúnmente se determina en una suspensión de suelo. Estrictamente, el pH del suelo se define como el logaritmo (en base 10) negativo de la actividad del ión hidrógeno en la solución y es una medida de la acidez activa.

Remediación: Reducción del riesgo a la salud humana y/o medio ambiente a niveles aceptables. La forma e intensidad de la intervención quedará establecida en función del tipo y detalle de la evaluación de riesgo realizada en el sitio y del escenario de uso del suelo.

Riesgo: Probabilidad de ocurrencia de un efecto adverso en las personas o el ecosistema. (Res. Ex. N°406/2103).

Ruta de Exposición: Trayectoria que sigue la sustancia tóxica, desde la fuente de emisión hasta el contacto con las poblaciones y/o biota previamente seleccionadas como potencialmente expuestas, incluyendo la vía de ingreso del tóxico a los organismos expuestos (Res. Ex. N°406/2013).

Suelo: cuerpo natural, que ocupa un lugar en el espacio, con características únicas, producto de la transformación del material originario o parental, a través de procesos y de síntesis provocados por una determinada combinación de factores ambientales que se expresan en un perfil con horizontes y/o capas (estratos) diferentes.

Suelos con Potencial Presencia de Contaminantes (SPPC): Lugar o terreno delimitado geográficamente en el que se desarrollan o han desarrollado actividades potencialmente contaminantes. Incluye a suelos abandonados y activos o en operación.

Suelos con Presencia de Contaminantes (SPC): Lugar delimitado geográficamente que mediante una evaluación de riesgo ambiental se ha determinado que existe nivel de riesgo relevante para las personas o al medio ambiente.

Valor de referencia: corresponde a un valor de un contaminante específico, cuya superación puede implicar un riesgo a la salud de las personas o al medio ambiente.

Vía de Exposición: Mecanismo por medio del cual un contaminante entra al organismo (ingestión, inhalación, contacto dérmico; Res. Ex. N°406/2013).

2.2 Niveles basales de concentración o “background”

El primer paso para el establecimiento de las concentraciones background de compuestos orgánicos e inorgánicos en el país, es la definición de “concentración background”.

En el sentido más estricto, las concentraciones naturales de los elementos químicos en estudio son las derivadas exclusivamente de los procesos naturales. En el caso de metales pesados, éstos se derivan de la erosión del material de origen o parental y la redistribución en el perfil del suelo por procesos formadores del suelo. Como principio general, las concentraciones “background naturales” de metales en suelos pueden ser tomadas como una función de las concentraciones de los metales en el material parental. Una comprensión del material de matriz y de las concentraciones típicas de elementos en el mismo, proporciona una buena indicación de las concentraciones de estos elementos en suelos derivados del material de matriz en estudio.

En el caso de potenciales contaminantes orgánicos, con la excepción de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) y algunos hidrocarburos alifáticos, no es posible considerar una concentración “background natural”. En estos casos, las concentraciones de dichos compuestos en suelos han sido fuertemente influenciadas por la actividad humana. Tanto, fuentes puntuales como difusas de contaminación antropogénica se han traducido en un aumento significativo en la concentración de estos compuestos, por encima de los niveles “background natural”.

3 MUESTREO DE SUELOS PARA DETERMINACIÓN DE LOS VALORES BASALES O BACKGROUND

3.1 Generalidades

Los suelos para el background deben ser lo más representativo posible de los suelos en el área de estudio. Una adecuada evaluación del área debe realizarse antes de la selección final de un suelo como zona background. En muchos casos es bueno invertir una gran cantidad de tiempo buscando antecedentes históricos tanto del área background como del área de estudio. El propósito del área background es servir como una línea de base contra la cual comparar los resultados del análisis de un estudio de suelo.

El muestreo en un área background debe ser realizado de manera que se considere la variabilidad dentro del área en estudio. Esto significa que deberían considerarse varios sitios a ser muestreados dentro del área background. En la selección de las áreas background, probablemente el tipo de suelo será una de las variables determinantes, pero otros factores como la profundidad de la napa freática, el uso del suelo y el tipo de vegetación, también se deberían considerar en la selección.

El primer paso para determinar la necesidad de muestreo en una zona background, es reunir y evaluar toda la información disponible. Para esto es importante la realización de una evaluación preliminar e investigación del sitio. Además, algunas consideraciones básicas para el muestreo en zonas background incluyen:

- Variabilidad natural de los tipos de suelo.
- Prácticas operacionales.
- Tipos de contaminantes.
- Movilidad de los contaminantes.

Quando no se requiere información background

Si la cantidad de muestras y la calidad de los datos existentes son suficientes para caracterizar las concentraciones químicas basales de un sector y compararlas con los datos del sitio, no es necesaria la toma de muestras adicionales. En algunos casos, las concentraciones químicas basales son irrelevantes para el proceso de toma de decisiones. Por ejemplo para la liberación de un químico, cuyos constituyentes son conocidos y no se espera que haya sido liberado al ambiente de cualquier otra fuente más que del sitio en cuestión, los datos sobre niveles background de este contaminante no serían necesarios. En otros casos, los niveles de los contaminantes podrían no exceder los niveles necesarios para generar una limpieza del sitio, por lo que el análisis de niveles background tampoco sería relevante.

Quando se requiere información de niveles background

En algunos casos, los datos existentes pueden ser inadecuados para caracterizar niveles background (Figura 3.1). Las razones podrían ser las siguientes:

- Insuficiente número de muestras para desarrollar análisis estadísticos apropiados.
- Sitios de muestreo de niveles background inapropiados (afectados por otra fuente de contaminación, o en tipos de suelo que no reflejan el tipo de suelo en el área de interés).
- Calidad de los datos desconocida o sospechosa.
- Alteraciones en el terreno luego que las muestras fueron colectadas (e.g. rellenos, excavaciones, introducción de nuevas fuentes de contaminación).
- Discontinuidad en la información disponible (ciertos químicos que fueron excluidos del análisis de muestra, o ciertos tipos de suelos que no fueron colectados).

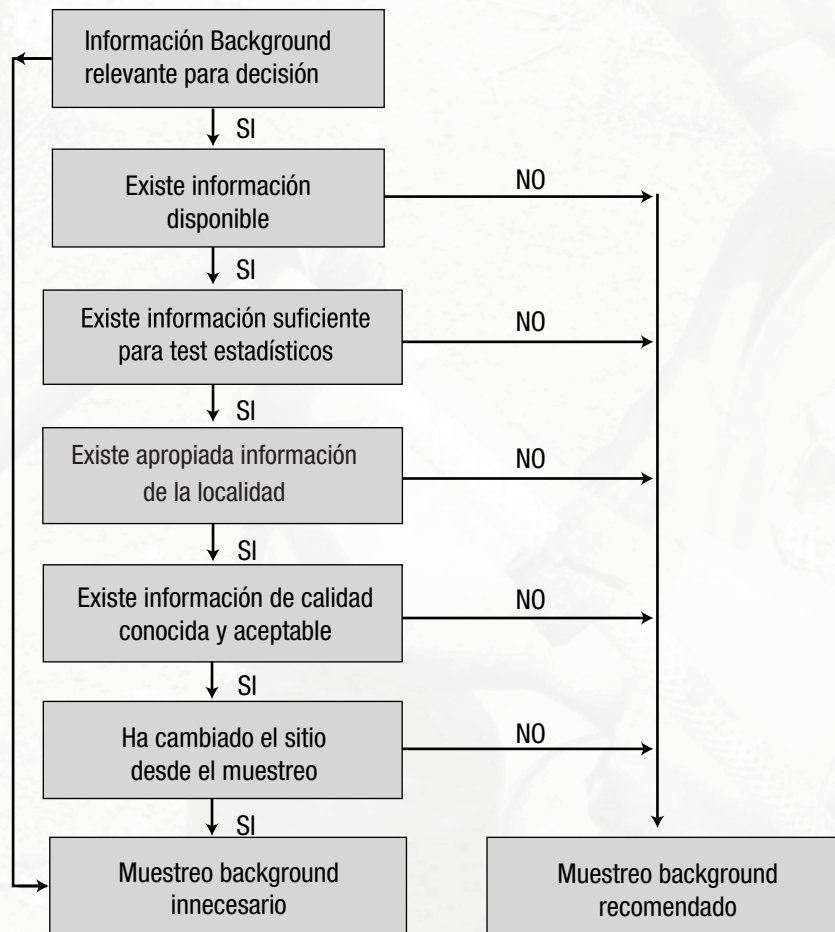


Figura 3.1: Determinando la necesidad para el muestreo en zonas background (*Guidance for Comparing Background and Chemical Concentrations in Soil for CERCLA Sites, USEPA 2002*).

3.2 Identificación de Áreas Background

3.2.1 Selección del sitio de referencia (background)

Un área de referencia es un sitio donde pueden ser colectadas muestras background para compararlas con las muestras recogidas en el sitio de interés. Esta área debería tener las mismas características físicas, químicas, geológicas y biológicas que el sitio a investigar, pero no debe estar intervenido por las actividades antrópicas.

La USEPA, establece que “...las localidades de las muestras background, deben ser áreas que no hayan recibido la contaminación del sitio, pero que tienen las mismas características básicas que el sitio en cuestión...”.

El sitio background ideal debiera tener la misma distribución de concentraciones de químicos de interés, que aquella que se debería esperar en el sitio de interés si este no hubiera sido nunca impactado. Si es necesario, más de un sitio de referencia puede ser seleccionado si el sitio a estudiar exhibe un alto rango en la variabilidad química, física, geológica y biológica. Las zonas background generalmente son seleccionadas desde zonas cercanas al sitio a investigar, áreas naturales sin perturbaciones humanas. Puede ser difícil encontrar un sitio background adecuado, cercano a una zona industrial. En algunos casos, un sitio no impactado puede ser adecuado como un área de referencia background.

Carballeira et al. (2002)², indican una metodología que puede ser útil para la determinación de zonas libres de contaminación, cuando se quiere determinar una zona background. A continuación se mencionan brevemente los métodos definidos por ellos.

Análisis multifactorial

Este método consiste en la selección de sitios no contaminados desde agrupamientos obtenidos a través de la aplicación de un análisis multifactorial sobre una matriz de datos relativos a la calidad de cada sitio de muestreo. Factores que pueden ser considerados incluyen: parámetros físico-químicos, concentraciones de elementos en el ambiente, abundancia de especies indicadoras, etc. En este caso, las concentraciones de todos los elementos analizados son utilizadas para agrupar los sitios a través de un análisis de componentes principales (Figura 3.2) y de conglomerado. Una vez agrupados, los niveles background son estimados a partir de los sitios con las concentraciones más bajas de elementos.

La dificultad de aplicar este método radica en lo complicado que resulta encontrar sitios que no están contaminados por cualquiera de los elementos estudiados. Esto significa que debe haber un set de datos disponibles antes de aplicar este método.

² Carballeira, A., Couto, J.A. and Fernandez J.A. (2002) Estimation of background levels of various elements in terrestrial mosses from Galicia (NW Spain). Water, Air, and Soil Pollution 133: 235–252.

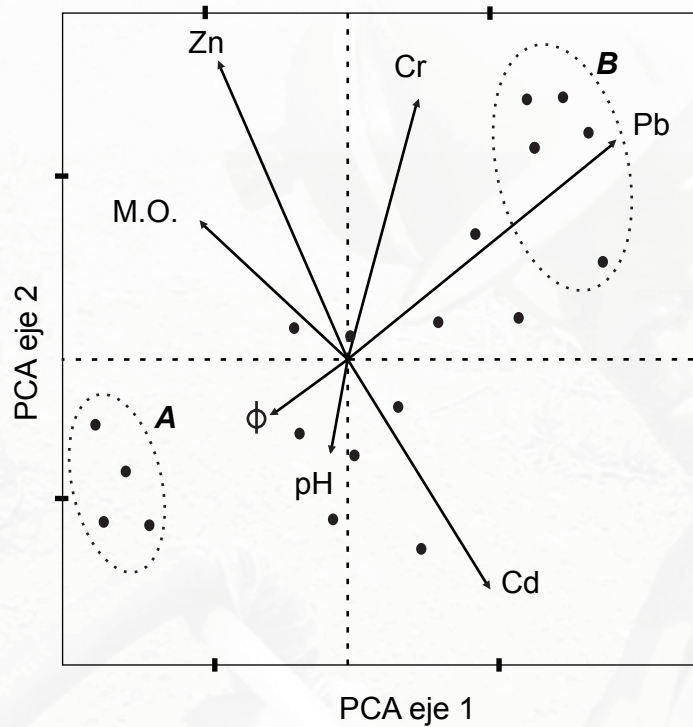


Figura 3.2: Ejemplo de un análisis de ordenación PCA, en la definición de valores background de un análisis factorial. Se observa que para una gran cantidad de elementos metálicos (Pb, Cr, Zn, Cd), las estaciones del grupo A, presentarían una baja concentración, siendo candidatas para la definición de valores background para los parámetros antes indicados.

Análisis modal

Este método ha sido utilizado para la estimación de niveles background de metales en sedimentos estuarinos y organismos (Carral et al., 1995). En este caso los sitios son clasificados como perturbados o no perturbados sobre la base de la separación de cada elemento respecto de una distribución normal. A través del software NORMSEP (Tomlinson, 1971), la concentración del elemento es dividida en 1 o más sub-poblaciones. (Figura 3.3) Estas divisiones son hechas a través de los valores modales definidos por el analista, pero al final el número de sub-poblaciones obtenidas es independiente del número de modas introducidas. Se asumen que la subpoblación con el promedio de concentración más bajo, es la corresponde a los sitios no contaminados.

El nivel background de un elemento es estimado como si fuera el límite superior del intervalo de confianza del 95%, de la concentración media del elemento de los sitios no contaminados. Esto asegura que las diferencias debidas a la variabilidad natural están incorporadas dentro de la estimación de los niveles background.

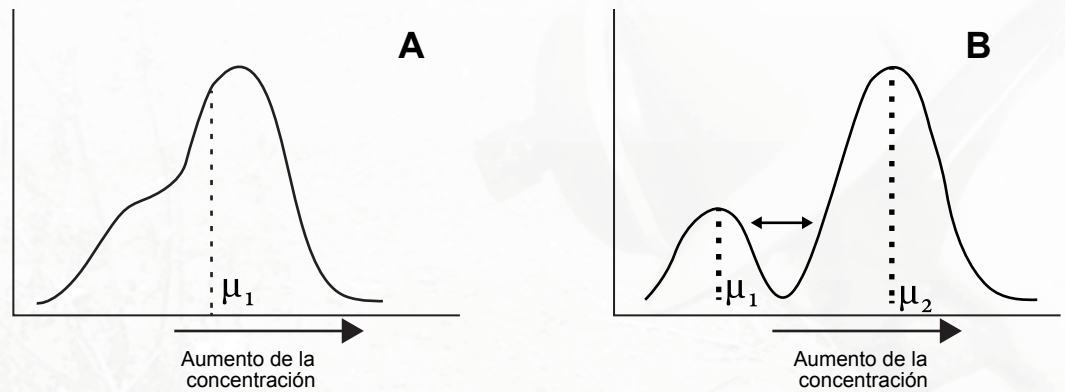


Figura 3.3: Ejemplo gráfico de la separación realizada a través de un análisis modal. Programas como el NORMSEP, a partir de una distribución inicial (A), realizan una separación de las modas, obteniendo dos poblaciones (B), pudiendo tomarse como los valores background la primera subpoblación.

Análisis de frecuencias acumuladas

La identificación de las poblaciones dentro de una serie de datos a través de un análisis gráfico es común en muchos estudios de contaminación, especialmente en ambientes acuáticos (Luoma, 1990; Hakanson, 1984). Los sitios son clasificados sobre la base de curvas de frecuencias acumuladas, de concentraciones incrementales de los elementos. La primera sección del gráfico es tomada como la que corresponde a sitios no perturbados, mientras que la sección final del mismo grupo se considera que corresponde a los sitios con los niveles de concentración más altos de los elementos (Figura 3.4). De manera similar al método previo, los niveles background de cada elemento es estimado a partir del límite superior del 95% del intervalo de confianza de la concentración media del elemento.

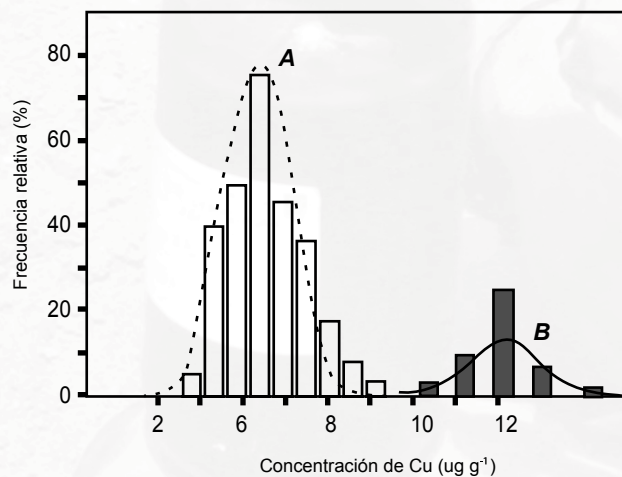


Figura 3.4: Ejemplo del análisis modal para la selección de valores background. Se observan dos poblaciones dentro de la muestra total, la población A, presentaría concentraciones más bajas que la población en B, siendo por tanto la que representaría las condiciones más cercanas a los valores basales.

Agrupamiento de datos con una covarianza del 60%

Este método involucra la eliminación progresiva de los valores más altos de los elementos estudiados, hasta que el coeficiente de variación sea lo más cercano posible al 60%. Esta técnica se ha utilizado previamente para calcular niveles background en suelos (Bonney and Bourg, 1984). De forma similar a otros métodos, el nivel background es estimado a partir del límite superior del intervalo de confianza del 95% de la concentración media del elemento en las muestras identificadas como no-contaminadas. Esto asegura que las diferencias debidas a la variabilidad natural son incorporadas dentro de los valores estimados como niveles background.

3.2.2 Objetivos del estudio background

Antes de comenzar el estudio de valores background en el suelo es de crucial importancia definir los objetivos del estudio y la relación con las aproximaciones técnicas. El objetivo, en términos generales, debe responder la pregunta de por qué deben determinarse los valores background, mientras que las aproximaciones técnicas describen aspectos como “donde” “qué” “como” y “cuando”.

La USEPA para su proceso de obtención de datos para determinar objetivos de calidad, establece siete pasos que pueden también ser utilizados como interrogantes respecto de los niveles background:

1. Establecer el problema.
2. Identificar la decisión.
3. Identificar las entradas de decisión.
4. Definir los límites del estudio.
5. Desarrollar una regla de decisión.
6. Especificar límites sobre los errores de la decisión.
7. Optimizar el diseño para la obtención de datos.

Paso 1. *Establecer el problema: ¿existen diferencias entre las concentraciones de un sitio contaminado y de las encontradas en muestras de zonas background?*

Tareas incluyen:

- Identificar los recursos disponibles para resolver el problema. El equipo debería incluir a representantes del sector público y privado.
- Desarrollar o refinar un modelo conceptual completo del sitio.

Paso 2. *Identificar la decisión. Ejemplo; ¿están los químicos presentes, asociados con una fuente relacionada al sitio o están asociados con los niveles background?*

Tareas incluyen:

- Identificar los químicos a ser analizados.
- Determinar si es esperable que esos químicos se encuentren presentes en las áreas de referencia seleccionadas para reflejar las condiciones background.

Paso 3. *Identificar los datos de entrada al problema. Ejemplo: ¿Qué tipo de datos son necesarios?, ¿qué tipo de datos están disponibles?*

Tareas incluyen:

- Determinar los químicos que necesitan ser analizados.
- ¿Qué tipos de suelo y a que profundidades necesitan ser muestreados?
- ¿Qué pruebas de comparación pueden ser usadas?
- ¿Qué coeficiente de variación es esperado para los datos? (basado en muestras previas, si es posible).
- ¿Qué objetivo de remediación (si aplica) es relevante o apropiado para el estudio?
- ¿Cuál es el nivel de robustez estadística deseado de los datos y cuáles son los intervalos de confianza?.

Paso 4. *Definir los límites del estudio. Ejemplo: ¿cuáles son los aspectos espaciales y temporales en el medio ambiente, que los datos deberían representar para fundamentar una determinada decisión?*

Tareas incluyen:

- Definir el área geográfica para la investigación en el campo.
- Definir las características de la población de suelo de interés.
- Dividir la población del suelo de interés en estratos que tengan relativamente características homogéneas.
- Determinar el marco temporal al cual aplica la decisión.
- Identificar las limitantes prácticas que podrían alterar la toma de muestras.

Paso 5. *Desarrollar una regla de decisión. Ejemplo: Si la concentración media en las áreas potencialmente impactadas exceden el valor promedio de la concentración background, entonces el químico será tratado como relacionado al sitio. De otro modo, si la concentración media en el sitio potencialmente impactado, no excede la media background, el sitio será tratado como relacionado al nivel background.*

Tareas incluyen:

- Elegir la hipótesis nula.
- Especificar una hipótesis alternativa.
- Especificar la zona crítica para la prueba de hipótesis.
- Determinar el nivel de una diferencia substancial sobre el nivel background.

Paso 6. *Especificar los límites en los errores de decisión. Ejemplo; ¿Qué nivel de incertidumbre es aceptable para la decisión?*

Tareas incluyen:

- Determinar el posible rango de variación (especificar ambos tipos de error de decisión).
- Especificar ambos tipos de error de decisión (error tipo I y II).
- Identificar las potenciales consecuencias de cada tipo de error, especificando, un rango de posibles valores, donde las consecuencias del error de decisión son relativamente bajas.
- Seleccionar los límites sobre el error de decisión y las consecuencias de cada tipo de error de decisión.

Paso 7. *Optimizar el diseño de muestreo. Ejemplo: ¿Cuál es el muestreo más costo efectivo y el diseño de análisis para generar los datos que satisfagan los requerimientos del proceso de obtención de datos?*

Tareas incluyen:

- Revisar las salidas del proceso de obtención de datos y los datos ambientales existentes.
- Desarrollar un muestreo general y diseño de análisis alternativo.
- Verificar que los datos de calidad objetiva están satisfechos para cada alternativa de diseño.
- Seleccionar el diseño más costo efectivo, que satisfaga todos los datos de calidad objetiva.
- Documentar los detalles operacionales y los supuestos teóricos del diseño seleccionado en el muestro y plan de análisis.

Algunas de las aproximaciones técnicas, recomendadas por la Norma ISO19258³, que podrían ser consideradas son:

- Definición de las sustancias y parámetros (e.g. ¿los valores background a estimar considerarán el contenido total de metal pesado o sólo el contenido biodisponible?).
- Definición del área de estudio.
- Definición del periodo de tiempo de interés (e.g. ¿los contenidos históricos o actuales son relevantes para el objetivo?)
- Definición del tamaño del área a muestrear en el sitio de muestreo.

A continuación se presenta un detalle de los aspectos indicados en esta Norma.

Substancias y parámetros

Los valores background pueden ser determinados para todos los tipos de sustancias orgánicas e inorgánicas tanto en suelos como en características del suelo. En la práctica, compuestos más persistentes e inmóviles son de mayor interés debido a su potencial de adsorción y bioacumulación en el suelo, mientras que aquellos que se remobilizan y biodegradan son los menos significativos.

Adicionalmente, la incorporación de algunos parámetros del suelo junto a una caracterización del sitio permite reforzar la interpretación de los contenidos de las sustancias. Ello, debido a que un número de parámetros del suelo denominados básicos pueden influir en los procesos del suelo que afectan el contenido de sustancias orgánicas e inorgánicas.

Entre estos parámetros se encuentran: Textura, fracción de material grueso, densidad, pH, contenido de carbono orgánico, capacidad de intercambio catiónico, contenido de carbonatos.

Área de estudio

La selección del área de estudio puede basarse en dos principios diferentes o, en una combinación

³ ISO 19258 (2011) Calidad del suelo. Directrices para la determinación de los valores de fondo (ISO 19258:2005) (Ratificada por AENOR en agosto de 2011.)

de ellos: El primero, es puramente espacial y hace referencia a los contornos del área de estudio mediante coordenadas (X, Y, Z), mientras que el segundo corresponde a una definición tipológica, basada en una o más características (e.g. tipo de suelo, uso del suelo, nivel de elevación, etc.). La definición del área de estudio debe ser detallada a un nivel donde no se produzca ninguna mala interpretación sobre qué es o qué no es parte del área de estudio. Si la definición del área de estudio es muy ambigua, se deben definir todos los puntos y fuentes difusas.

Si las muestras ya fueron tomadas o ya hay resultados que están siendo utilizados, la delimitación del área de estudio definirá que muestras o resultados pueden ser incluidos.

Período de tiempo

Los valores background pueden ser influenciados tanto por procesos naturales, como por fuentes difusas, por lo tanto es importante definir el periodo de tiempo que se considerará.

Respecto a esto, existen dos escalas de tiempo que deben distinguirse:

- Periodos largos; en los cuales los valores background variarán significativamente debido a procesos naturales.
- Períodos cortos; en los cuales los valores background probablemente sólo cambiarán debido a la influencia humana.

Cuando se requieran re-definir los valores background después de un periodo de tiempo específico, con el fin de determinar la existencia de cambios, las mediciones debe basarse en:

- La posibilidad de un enriquecimiento de las sustancias en el suelo.
- La posibilidad de pérdida de las sustancias en el suelo.
- Cambios en el nivel de concentración que debe ser determinado analítica y estadísticamente.

3.2.3 Estrategia de muestreo

El muestreo para la colección de datos background puede basarse en dos estrategias distintas: muestreo sistemático o por tipología. La selección de uno de ellos, depende del grado de conocimiento que se tenga del suelo y de su uso. Sin embargo también es posible complementar ambas estrategias para un muestreo.

En el muestreo sistemático, los sitios de muestreo son localizados utilizando una grilla (ver Tabla 5.3). El intervalo entre los puntos depende de la resolución deseada para la determinación del contenido pedo-geoquímico y/o background.

Las muestras son tomadas desde capas de suelo profundas u horizontes pedológicos definidos. Si las capas superficiales no están contaminadas, los contenidos determinados indican el contenido background de este suelo. Para sustancias relativamente inmóviles (e.g. Metales pesados), las capas profundas (particularmente bajo los 40 cm), generalmente no estarán contaminadas, y el contenido de la sustancia respectiva puede ser considerado como un contenido background.

En el muestreo por tipología, el suelo es estratificado de acuerdo al material parental del suelo, tipo y uso de suelo. Por lo tanto es esencial obtener información detallada sobre el área de estudio, con el fin de evaluar y elaborar el esquema de muestreo. La estratificación del área dependerá también del tipo de sustancia a estudiar. Para sustancias inorgánicas, una estratificación basada en las características pedogénicas es recomendable, mientras que para sustancias orgánicas, la estratificación podría basarse sobre los usos de suelo (e.g. suelos cultivados, de bosques, etc.).

3.2.4 *Procesamiento de datos*

Cuando se utilizan datos existentes, se debe tener cuidado en la calidad y comparabilidad de los datos, particularmente si ellos están originados desde distintas fuentes. Datos con apropiada información deben ser armonizados en un procedimiento "step-wise" con respecto a los objetivos específicos de la evaluación. La estrategia de armonización debe considerar los siguientes aspectos:

- La comprobación de un set de datos completos relacionado a los requerimientos mínimos: Fecha de muestreo, procedimiento de muestreo, escala de muestreo, coordenadas, número de muestras, métodos químicos, información sitio específica.
- Armonización de diferentes estrategias, nomenclaturas y procedimientos analíticos: cuando las diferencias se producen por distintos procedimientos de muestreo, como por ejemplo, muestras que son tomadas en horizontes versus a aquellas tomadas a distintos niveles de profundidad, se recomienda equilibrar cuidadosamente las posibles inexactitudes introducidas por la mezcla de datos de diferentes campañas, frente a la ventaja de un mayor número de muestras y en consecuencia un aumento de la representación de una población. Sin embargo, cuando las diferencias se producen en los métodos analíticos, es posible aplicar funciones de regresión o constantes siempre que se conozcan las relaciones respectivas; o bien, agrupar a groso modo los procedimientos analíticos de acuerdo a las fracciones extraídas.
- La identificación y eliminación de muestras contaminadas mediante varios test estadísticos que permiten identificar valores atípicos.

En cuanto al procesamiento de los datos, el objetivo central es representar y caracterizar el conjunto de datos background obtenidos, usando una variable aleatoria de " n " valores individuales.

Una aproximación sistemática, si es llevada a cabo en un área homogénea con poca información sobre el suelo, necesita tener un procesamiento de datos preciso para seleccionar las distintas muestras de la población y definir posteriormente diferentes poblaciones de contenidos background. Por otro lado, los resultados de la aproximación tipológica están basados en categorías de suelo, excluyendo los sitios contaminados y por lo tanto necesita un menor procesamiento de datos.

3.2.5 Evaluación de las Concentraciones

Para esta evaluación se debe tomar en cuenta lo siguiente:

- Para muestras profundas tipo calicatas, por tipo de suelo, se puede realizar una comparación simple de los valores obtenidos por cada metal, a diferentes niveles, de manera de establecer indicios de incrementos o disminución de concentraciones entre los niveles más profundos y el nivel superficial.
- Para las muestras superficiales por tipo de suelo: a) cálculo de los estadígrafos fundamentales (valor mínimo, valor máximo, promedio, desviación estándar) por metal, b) representación de los valores promedio, por tipo de suelo, en toda la extensión del tipo de suelo. Estos valores se pueden agrupar en tres conjuntos, distinguiendo los valores mayores, menores e intermedios.
- Para las muestras superficiales considerando el conjunto de tipos de suelo: a) cálculo de los estadígrafos fundamentales descritos anteriormente, b) cálculo de la concentración estadística representativa para cada metal considerando los valores de concentración obtenidos a partir de todas las muestras superficiales de todos los tipos de suelos. Los valores inferiores al límite de detección, se reemplazan por el valor que corresponde a la mitad del límite de detección. Los datos resultantes se pueden ingresar al programa ProUCL de la EPA para estimar la distribución estadística que mejor se ajusta al conjunto de valores y al 95% del límite de confianza recomendado por esta institución.

4 MUESTREO DE SUELOS PARA LA INVESTIGACION CONFIRMATORIA DE SUELOS/SITIOS CON POTENCIAL PRESENCIA DE CONTAMINANTES

El estudio de suelos/sitios con potencial presencia de contaminantes involucra una serie de actividades, definidas en la Guía SPPC (MMA 2012), entre ellas: la revisión de información existente, la elaboración de un plan de muestreo, su ejecución y análisis, y la comparación con valores de referencia (background).

4.1 Revisión de información preliminar

Considera la recopilación de toda la información obtenida en la investigación preliminar del sitio (estudio histórico, geográfico, del medio físico, etc.) y de los potenciales contaminantes que estarían presentes. Esta información, permite mejorar el modelo conceptual y elaborar las hipótesis y objetivos, para generar la estrategia de muestreo.

4.1.1 Fuentes de contaminación

A modo de referencia, se incluye en esta guía un listado de contaminantes prioritarios para el muestreo de suelos por área geográfica, considerando las actividades productivas más importantes del país (Tabla 4.1).

El informe del estado del medio ambiente indica algunas de las actividades económicas que podrían generar contaminación en los suelos del territorio nacional. Dentro de estas actividades, la minería, las actividades industriales (centrales termoeléctricas, fundiciones primarias y secundarias, producción de cemento, cal y yeso, industria química) y la agricultura son consideradas las más relevantes, tanto por su participación en la economía nacional, como por sus procesos productivos, en los cuales se identifican algunas sustancias y desechos como potencial contaminante. De igual forma, la resolución exenta N°406/2013, señala una serie de actividades que pueden derivar en la generación de suelos contaminados⁴.

⁴ Ministerio de Medio Ambiente. 2011. Estado del Medio Ambiente: Contaminación de suelos.

Tabla 4.1: Listado de contaminantes prioritarios a nivel nacional para el muestreo de suelos con potencial presencia de contaminantes (elaboración propia).

Área Geográfica	Actividades Productivas	Contaminantes Prioritarios	Fundamentación	Referencias Bibliográficas
Región de Arica Parinacota	Minería y agricultura	Metales Pesados Arsénico, Plomo, hidrocarburos, plaguicidas	Es bien conocido el Caso del Sitio F, un sitio de almacenamiento de residuos mineros donde posteriormente se construyeron viviendas sociales	Tchernitchin et al. (2006) Human Exposure to Lead in Chile. <i>Reviews of Environmental Contamination and Toxicology</i> 185, 93-139. Ministerio de Medio Ambiente (2012) Contaminación de suelos. En: Informe del estado del Medio Ambiente 2011. Segunda edición. Santiago, Chile. 117- 135. Bundschuh et al. (2012) One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries. <i>Science of The Total Environment</i> 429, 2–35.
Región de Tarapacá	Minería metálica y no metálica	Metales Pesados (As, Cu)	La actividad minera y sus conflictos con la actividad agrícola	De Gregori et al (2003) Monitoring of copper, arsenic and antimony levels in agricultural soils impacted and non-impacted by mining activities, from three regions in Chile. <i>Journal of Environmental Monitoring</i> 5, 287–295.
Región de Antofagasta	Minería de cobre, oro, plata, molibdeno, salitre, yodo y carbonato de litio	Metales Pesados (As, Pb, Cu)	La contaminación metálica tanto de origen natural como antropogénica ha sido documentada en la región de Antofagasta desde hace varios años.	Sepúlveda et al (2000) Exposición Ambiental a Plomo en Una Población de Niños de Antofagasta, Chile. <i>Rev. Medica de Chile</i> 128(2) Queirolo et al. (2000) Total arsenic, lead, and cadmium levels in vegetables cultivated at the Andean villages of northern Chile. <i>Science of The Total Environment</i> . 255 (1–3) 75–84. Flynn et al (2002) Assessment of bioavailable arsenic and copper in soils and sediments from the Antofagasta region of northern Chile. <i>Science of the Total Environment</i> 286(1-3)51-59. De Gregori et al (2003) Monitoring of copper, arsenic and antimony levels in agricultural soils impacted and non-impacted by mining activities, from three regions in Chile. <i>Journal of Environmental Monitoring</i> 5, 287–295. Pizarro et al. (2003) Distribution of arsenic species in environmental samples collected in Northern Chile. <i>International Journal of Environmental Analytical Chemistry</i> 83(10), 879-890.

Área Geográfica	Actividades Productivas	Contaminantes Prioritarios	Fundamentación	Referencias Bibliográficas
Región de Atacama	Minería de cobre, oro y plata	Metales Pesados (As, Pb, Cu, Hg), Plaguicidas	Contaminación por fuentes antropogénicas y naturales. La principal fuente resultó ser la actividad minera	<p>Sancha et al. (1995) Exposure to arsenic of the Atacameño population in northern Chile. <i>International Association of Hydrological Sciences</i> 233, 141-146.</p> <p>Ramirez et al (2005) Metal speciation and environmental impact on sandy beaches due to El Salvador copper mine, Chile. <i>Marine Pollution Bulletin</i> 50(1)62-72.</p> <p>Ortiz-Calderón et al. (2008) Copper distribution in leaves and roots of plants growing on a copper mine-tailing storage facility in northern Chile. <i>Revista Chilena de Historia Natural</i> 81, 489-499.</p> <p>Godoy-Faúndez et al.(2008) Bioremediation of contaminated mixtures of desert mining soil and sawdust with fuel oil by aerated in-vessel composting in the Atacama Region (Chile). <i>Journal of Hazardous Materials</i> 151 (1-2), 649–657.</p>
Región de Coquimbo	Minería	Metales Pesados / Plaguicidas	Depósitos de la actividad minera histórica en el área	<p>Higueras P et al (2004) Environmental assessment of copper-gold-mercury mining in the Andacollo and Punitaqui districts, northern Chile. <i>Applied Geochemistry</i> 19(11)1855-1864.</p> <p>Montenegro et al (2009) Contenidos de metales pesados en suelos cercanos a un relave cuprífero Chileno. <i>Agrociencia</i> 43 (4), 427-435.</p> <p>Oyarzún et al (2012) Abandoned tailings deposits, acid drainage and alluvial sediments geochemistry, in the arid Elqui River Basin, North-Central Chile <i>Journal of Geochemical Explorations</i> 115:47-58</p>
Región de Valparaíso	Refinería de Petróleo, Fundiciones de cobre, Centrales Térmicas de generación eléctrica, plantas de almacenamiento de combustible y gas, conserveras y cementeras	Metales Pesados (Cu, Cd), Plaguicidas, compuestos orgánicos volátiles, dioxinas y furanos, hidrocarburos	El Sitio Las Salinas es un icono de la contaminación de suelos en Chile, tal como lo es la zona de Puchuncaví	<p>González& Bergqvist (1986) Evidencias de contaminación con metales pesados en un sector del secano costero de la V Región. <i>Agricultura técnica</i> 46 (3), 299-306.</p> <p>González &lte (1992) Acumulación metálica en suelos del área bajo influencia de las chimeneas industriales de Ventanas (Provincia Valparaíso, V Región). <i>Agriculturatécnica</i> (Chile) 50, 214-219.</p> <p>Ginocchio (2000) Effects of a copper smelter on a grassland community in the Puchuncaví Valley, Chile. <i>Chemosphere</i> 41(1-2), 15-23.</p> <p>De Gregori et al (2003) Monitoring of copper, arsenic and antimony levels in agricultural soils impacted and non-impacted by mining</p>

Área Geográfica	Actividades Productivas	Contaminantes Prioritarios	Fundamentación	Referencias Bibliográficas
				<p>activities, from three regions in Chile. <i>Journal of Environmental Monitoring</i> 5, 287–295.</p> <p>Monitoring 5, 287–295.</p> <p>Ginocchio et al (2004) Micro-spatial variation of soil metal pollution and plant recruitment near a copper smelter in central Chile. <i>Environmental Pollution</i> 127 (3), 343–352.</p> <p>Ávila et al. (2007) Reproducción de Eiseniafoetida en suelos agrícolas de áreas mineras contaminadas por cobre y arsénico. <i>Pesq. agropec. bras., Brasília</i> 42, (3)435-441.</p> <p>González et al (2008) Acumulación de cobre en una comunidad vegetal afectada por contaminación minera en el valle de Puchuncaví, Chile central. <i>Revista Chilena de Historia Natural</i> 81, 279-291.</p> <p>Ministerio de Medio Ambiente (2012) Contaminación de suelos. En: Informe del estado del Medio Ambiente 2011. Segunda edición. Santiago, Chile. 117- 135.</p>
Región Metropolitana	minería metálica e industria	Hidrocarburos Lineales y aromáticos, Metales (Plomo), plaguicidas		<p>Frenz P., J. Vega, N. Marchetti, J. Torres, E. Kopplin, I. Delgado, F. Vega (1997) Exposición crónica a plomo ambiental en lactantes chilenos. <i>Revista de Medicina Chilena</i> 125(10), 1137-44.</p> <p>Schalscha & Ahumada (1998) Heavy metals in rivers and soils of central Chile. <i>Water Science and Technology</i> 37 (8), 251-255.</p>
Región del Libertador	Silvoagropecuario, minería de cobre, oro, plata, molibdeno, caolín, industria manufacturera y construcción	Metales pesados, hidrocarburos, plaguicidas		<p>Badilla-Ohlbaum et al. (2001) Relationship between soil copper content and copper content of selected crop plants in central Chile. <i>Environmental Toxicology and Chemistry</i> 20 (12), 2749–2757.</p> <p>Richtera et al. (2004) Arsenic speciation in environmental samples of a mining impacted sector of Central Chile. <i>Journal of the Chilean Chemical Society</i> 49 (4), 333-339.</p>

Área Geográfica	Actividades Productivas	Contaminantes Prioritarios	Fundamentación	Referencias Bibliográficas
Región del Maule	sectores electricidad gas y agua, manufactureros y agrícola-silvícola	Compuestos orgánicos persistentes, mercurio, plaguicidas		González (2000) Estado de la contaminación de los suelos en Chile. Estación experimental la Platina, Instituto de Investigaciones agropecuarias. http://lauca2.usach.cl/ima/cap11.htm
Región del Biobío	Silvicultura-agricultura, Minería del carbón e industria de plantas siderúrgicas, petroquímicas, refinería de petróleo, de celulosa y de pasta de papel, plantas de harina de pescado, conserveras, congelados.	Compuestos orgánicos Persistentes (PCBs, Dioxinas y Furanos), Pentaclorofenol, Metales (Hg, Zn), Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs), plaguicidas	Compuestos dejados por la actividad forestal, Zonas altamente industrializadas	<p>Barra et al. (2005) Persistent toxic substances in soils and waters along an altitudinal gradient in the Laja River Basin, Central Southern Chile. <i>Chemosphere</i> 58, 905–915.</p> <p>Cooman et al. (2005) Use of <i>Daphnia</i> spp. for the Ecotoxicological Assessment of Water Quality in an Agricultural Watershed in South-Central Chile. <i>Archives of Environmental Contamination and Toxicology</i> 48, 191–200.</p> <p>Henríquez et al. (2006) Hydrocarbons and organochlorine pesticides in soils of the urban ecosystem of Chillán and Chillán Viejo, Chile. <i>Journal of the Chilean Chemical Society</i> 51 (3), 938-944.</p> <p>Tume et al. (2008) Concentrations of heavy metals in urban soils of Talcahuano (Chile): a preliminary study. <i>Environmental Monitoring and Assessment</i> 140(1-3), 91-98.</p> <p>Quiroz et al. (2001) Temporal variation of PAHs in soils from the Biobío Region: Central Southern Chile. <i>Journal of the Chilean Chemical Society</i> 56 (1), 571-573.</p> <p>Pozo et al. (2011) Levels and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Lenga Estuary, central Chile. <i>Marine Pollution Bulletin</i> 62 (7), 1572–1576</p> <p>Ministerio de Medio Ambiente (2012) Contaminación de suelos. En: Informe del estado del Medio Ambiente 2011. Segunda edición. Santiago, Chile. 117- 135.</p>

Área Geográfica	Actividades Productivas	Contaminantes Prioritarios	Fundamentación	Referencias Bibliográficas
Región de la Araucanía	Silvoagropecuaria Forestal. Aserraderos	Compuestos orgánicos persistentes (PCBs, Dioxinas y Furanos, Pentaclorofenol), Hidrocarburos lineales y aromáticos.		Barra et al (2004) PCBs and HCHs in a salt-marsh sediment record from South-Central Chile: use of tsunami signatures and 137Cs fallout as temporal markers. <i>Chemosphere</i> 55 (7), 955-972.
Región de los Ríos	Procesamiento de celulosa, aserraderos agrícola	Plaguicidas, COPs	Uso de pesticidas en áreas agrícolas y forestales	Palma-Fleming et al (2000) Chemical characterization of a municipal landfill And its influence on the surrounding estuarine system, South Central Chile. <i>Boletín de la Sociedad Chilena de Química</i> 45 (4), 551-561
Región de los Lagos	silvoagropecuaria plantaciones forestales de eucalipto y pino insignes.	COVs, COPs	Compuestos derivados de la quema de biomasa, y Compuestos Orgánicos Volátiles	Oyarzún et al (1997) Nutrient export from watersheds with different land uses in southern Chile (Lake Rupanco, X Region). <i>Revista Chilena de Historia Natural</i> 70,507-519.
Región de Aysén	minería, industria forestal, salmonícola	Antibióticos, Hidrocarburos, residuos de plásticos y polímeros	Compuestos dejados por la actividad salmonícola	Hinojosa & M Thiel. 2009. Floating marine debris in fjords, gulfs and channels of southern Chile. <i>Mar. Poll. Bull.</i> 58: 341-350.
Región de Magallanes	Forestal, minera, petrolera.	Hidrocarburos lineales y aromáticos	Sitios contaminados dejados por la actividad de extracción de petróleo en la zona	Ministerio de Medio Ambiente (2012) Contaminación de suelos. En: Informe del estado del Medio Ambiente 2011. Segunda edición. Santiago, Chile. 117- 135.

4.1.2 Modelo Conceptual del Sitio (MCS)

Un modelo conceptual del sitio es un diagrama del sistema de identificación de fuentes contaminantes, las vías de exposición y los receptores que se ven afectados por los contaminantes que se desplazan a lo largo de las vías. En el modelo conceptual del sitio, el cual debe ser desarrollado antes de emprender una investigación detallada del sitio, se identifican las zonas de la contaminación con características diferentes (por ejemplo, si los contaminantes en el suelo son propensos a estar sobre la superficie o migrar hacia el perfil del suelo, si se encuentran distribuidos en una área completa o en "puntos calientes" localizados). Las vías de exposición y los receptores deben ser identificados tanto para los usos actuales y eventualmente futuros del sitio.

El desarrollo de un modelo conceptual del sitio es un procedimiento complementario a los procedimientos estándares de evaluación de sitios contaminados. Sin embargo, es fundamental para determinar las posibles vías de exposición (por ejemplo, ingestión e inhalación) y para sugerir posibles efectos de los contaminantes sobre la salud humana y el medio ambiente. El modelo conceptual del sitio se utiliza para integrar toda la información del sitio y para determinar si se requiere información adicional a ser recogida en el sitio. El modelo se utiliza, además, para reducir la exposición de los receptores a los contaminantes ambientales detectados en el sitio.

Una forma característica de mostrar el modelo conceptual es a través del uso de diagramas como se indica en la Figura 4.1.

Un enfoque adicional para el desarrollo de modelos conceptuales es el de rama-hoja, donde mediante un mecanismo deductivo se procede a identificar las fuentes, las vías de exposición relevantes, en función de las propiedades de los contaminantes y del sitio en cuestión, las posibles fuentes secundarias, las vías de exposición y finalmente los posibles receptores, de acuerdo al siguiente diagrama.

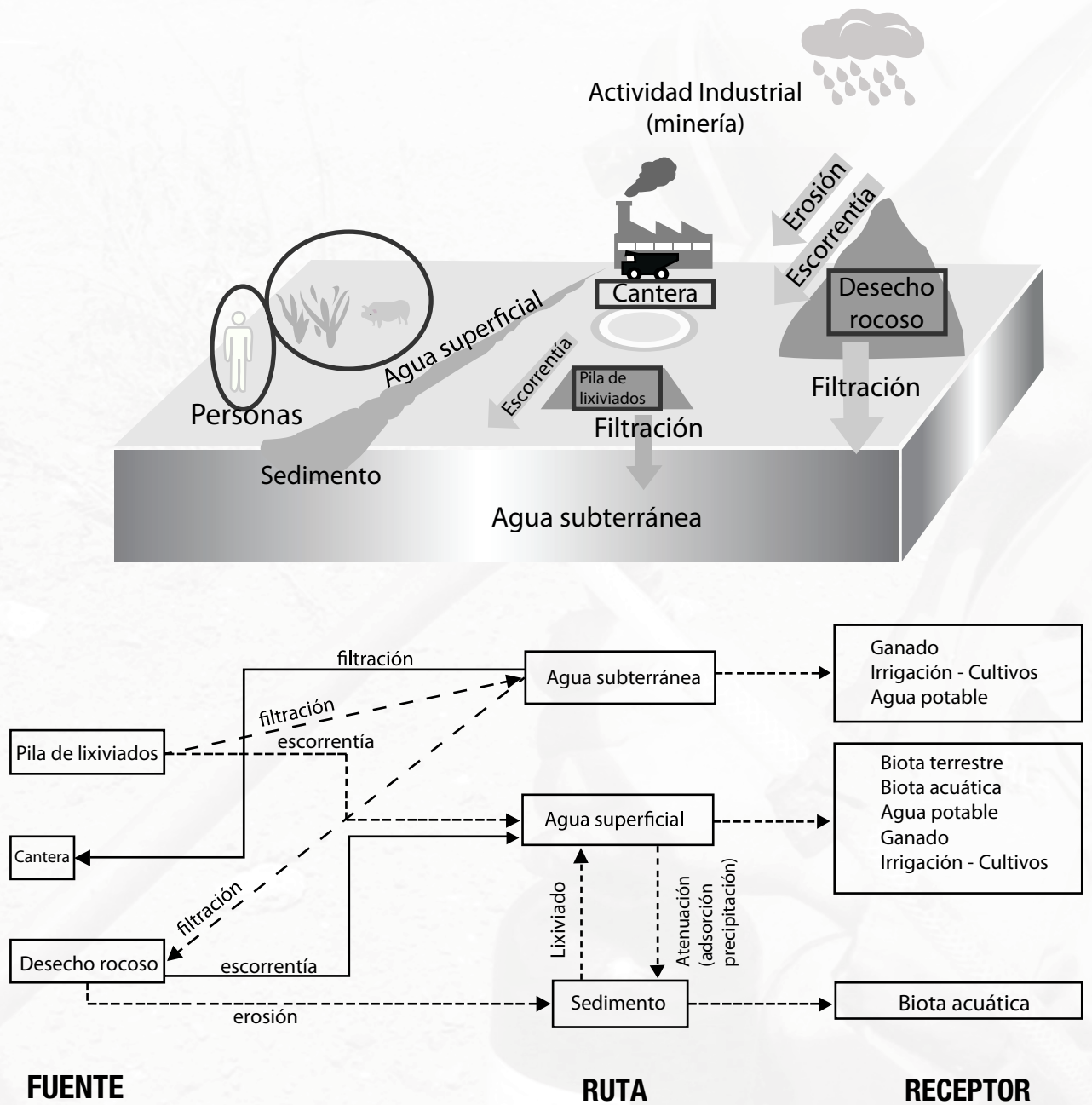


Figura 4.1: Ejemplo de modelo conceptual del sitio. Se muestran las fuentes, las rutas y los receptores.

Cada uno de estos aspectos constituye la rama, luego, el desarrollo de cada uno de ellos serán las hojas, tal como muestra el ejemplo siguiente:

- Fuente Primaria: Área Industrial.
- Mecanismo Primario: Derrame.
- Fuente Secundaria: Agua Superficial.
- Mecanismo Secundario: Infiltración, Percolación, Volatilización, Incorporación a la Biota.
- Vía de Exposición: Agua, Suelo, Sedimentos.
- Receptores Potenciales y Rutas de exposición: Residentes, Contacto Dermal, Inhalación.

El modelo conceptual del sitio debe incluir a representantes de todas las fases del proceso de investigación y de recuperación, por ejemplo, la evaluación preliminar, línea de base de salud humana y las evaluaciones de riesgo ecológico, así como un estudio de factibilidad. El modelo conceptual del sitio debe ser utilizado para permitir que los expertos de todas las disciplinas puedan comunicarse con otros, resolver las cuestiones relativas al sitio, y facilitar el proceso de toma de decisiones.

Un resumen de los pasos establecidos por ASTM E1689 para el desarrollo de un modelo conceptual de sitio, es esquematizado en la Figura 4.2.

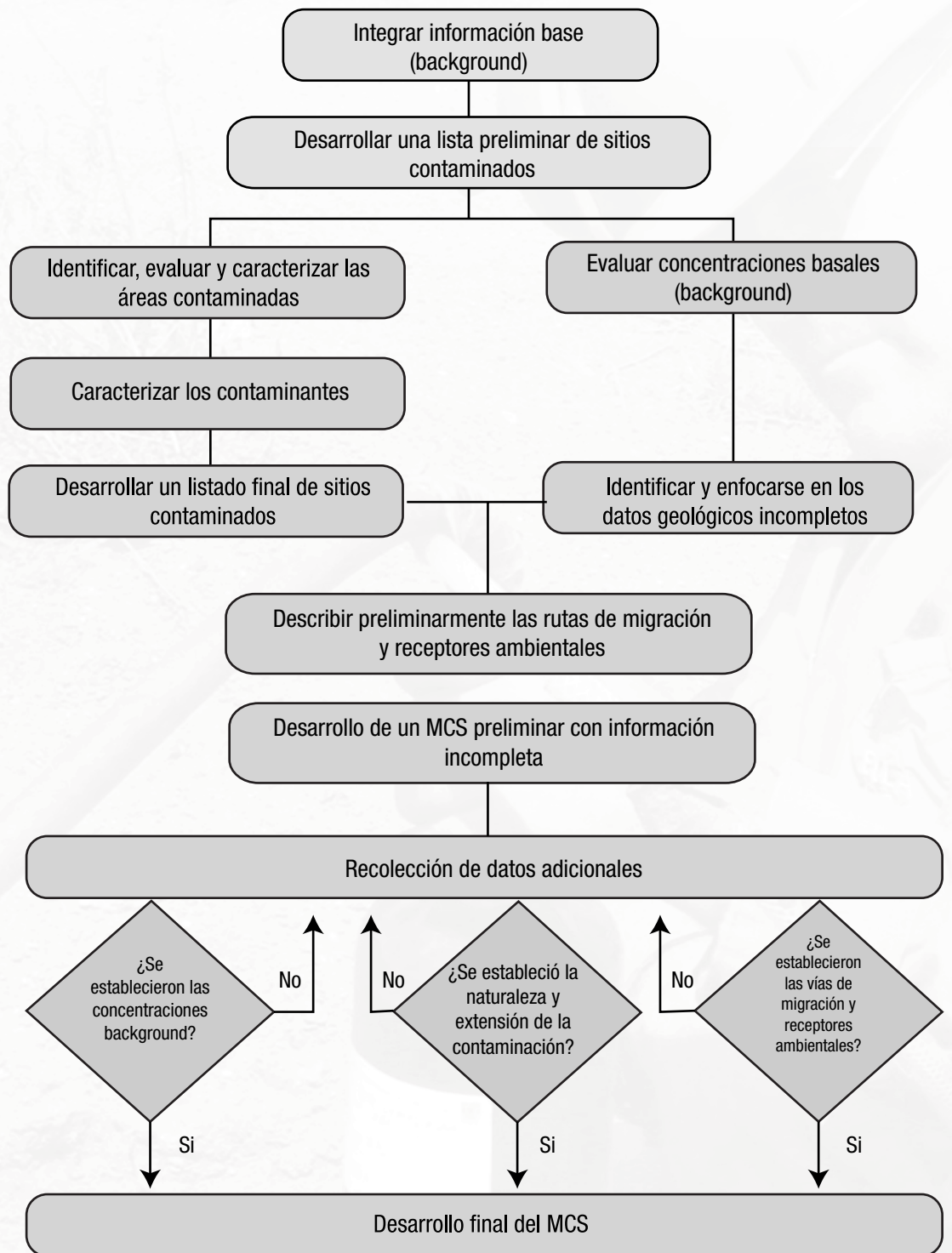


Figura 4.2: Resumen esquemático del desarrollo de un modelo conceptual para sitios contaminados (Basado en ASTM E-1689).

Protocolo para el desarrollo y validación de modelo conceptual del sitio (MCS) con potencial presencia de contaminantes (Basado en ASTM E-1903)

Para desarrollar un modelo conceptual se debe considerar cada área donde los analitos de interés están o pueden estar presentes. Es necesario describir en que compartimento ambiental podrían encontrarse, su destino, sus características de transporte y toda la información que permita determinar su presencia real o probable. Su elaboración implica la ejecución de las siguientes tareas:

1. Identificar los analitos de interés relacionados con la sustancia particular que los tiene o podría tenerlos, que ha sido liberada o podría estar presente, basándose en la información del uso, generación o presencia de sustancias, y en el conocimiento profesional sobre las sustancias típicamente utilizadas y generadas en operaciones y actividades históricas y actuales.
2. Determinar cómo los analitos podrían haber entrado en el medio ambiente, es decir, el primer contacto con el compartimento ambiental. Para ello, es necesario basarse en conocimientos profesionales sobre los tipos de operaciones y actividades industriales y comerciales que son inherentes al uso de la propiedad en la actualidad y en el pasado. Es necesario de igual manera, tener conocimiento de las características de estructuras de ingeniería, características y contenedores actuales o conocidos que han estado presentes en la propiedad y desde los cuales los analitos podrían haber sido liberados o dispersados en el sitio.
3. Inferir los compartimentos ambientales y la ubicación que tenga una mayor probabilidad de tener altas concentraciones de analitos, basándose en mecanismos de entrada al ambiente, las condiciones físicas del sitio y el comportamiento, destino y transporte característicos de los analitos de interés, basados en información conocida sitio- específica (por ejemplo, testimonios de los derrames, localización de posibles liberaciones, materiales de cubierta, etc.) y en el conocimiento profesional de los fenómenos y procesos ambientales, combinado con el comportamiento químico de los analitos, así como las características hidrogeológicas y geoquímicas del sitio.

Para cada área donde el analito esté presente o posiblemente presente, el modelo conceptual debería hipotetizar la localización de los puntos de entrada y la zona donde los analitos están posiblemente presente (ejemplo, vías de migración del analito, localización de los límites de migración del analito). El modelo conceptual también debería indicar la presencia de receptores potenciales, puntos de exposición y mecanismos de exposición.

4.2 Elaboración y ejecución de un plan de muestreo

4.2.1 Generalidades

Antes de comenzar el muestreo en terreno y la caracterización del sitio, es necesario tener algún grado de conocimiento sobre la naturaleza de los contaminantes en el lugar, (metales pesados, contaminantes orgánicos o ambos) y también sobre el área de extensión de la contaminación.

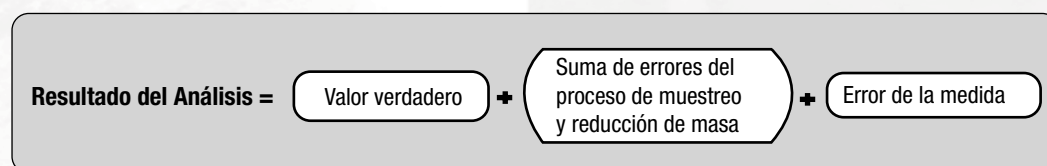
Para el desarrollo de la evaluación del sitio es necesario contar con un protocolo de muestreo que permita determinar el número de muestras significativas de acuerdo al tipo de contaminación presente (o sospechosa), el tipo de suelo, característico del sitio, y el uso de suelo en el sitio en cuestión. De acuerdo a ello, se entrega un análisis de las alternativas para regular los protocolos de muestreo requeridos para la caracterización de los sitios.

4.2.2 Planificación del muestreo

El objetivo del muestreo es registrar la distribución de los contaminantes en forma de valores estadísticos (por ejemplo, los valores medios, desviación estándar), lo más fiable posible, de acuerdo con el propósito y los objetivos de la evaluación del sitio con potencial presencia de contaminantes. De esta manera, la variabilidad de punto a punto, y por lo tanto, la heterogeneidad de los valores registrados en el área investigada juega un papel central. Esto debe ser considerado desde el punto de vista de las muestras individuales, áreas de muestreo o la zona de control completa, dependiendo de la finalidad y los objetivos de la evaluación.

Para obtener una imagen realista del contenido de los contaminantes del suelo, se debe estandarizar la toma de muestras y considerar que existe un proceso de reducción de masa durante el procedimiento.

Uno de los aspectos más complejos del proceso es lograr una representación adecuada de la heterogeneidad del área de estudio considerando la reducción de la masa, y también las muestras y submuestras que se obtienen del proceso. Cada una de las etapas no está exenta de errores e incertidumbres de manera que los valores que se obtienen tienen también asociado un error. El resultado del análisis (es decir, el valor medido) se compone por lo tanto de lo siguiente:



Para facilitar la correcta planificación y realización de la toma de muestras de suelos y recomendar operaciones de pretratamiento de la muestra, se deben aplicar los siguientes criterios:

(i) Que el muestreo permita obtener conclusiones

- Compatibilizar el plan de muestreo con la situación del sitio en estudio.

- Establecer una apropiada resolución espacial y un número de muestras adecuado.
- Pertinencia de los valores elegidos característicos de la finalidad y objetivos de la investigación.

(ii) Que la toma de muestra sea confiable

- Caracterizar los errores e incertidumbres asociados al muestreo.
- Establecer la validez del plan de muestreo en el cumplimiento de la finalidad de la vigilancia y evaluación del sitio bajo estudio.

(iii) Que la evaluación sea costo efectiva

- Ajuste cuidadoso de la relación entre los beneficios y los costos para facilitar un efectivo cumplimiento de la finalidad de la evaluación.

La evaluación de los criterios individuales y de sus prioridades debe hacerse sobre la base de juicio de expertos, la experiencia concreta y las limitaciones impuestas por el propósito y los objetivos de la evaluación del sitio.

4.2.3 Estudios preliminares

Respecto a la planificación del muestreo, uno de los primeros pasos es la obtención de información preliminar que puede ser realizada a través de búsqueda bibliográfica y entrevistas de campo. Esta recopilación de datos permite complementar y mejorar la información obtenida en la Fase II (MMA, 2012), lo cual es fundamental para tener conocimiento sobre la elección de la zona de muestreo, su historia de uso, contaminación en el suelo/sitio, precauciones de seguridad requeridas durante el muestreo y áreas adyacentes que permitan establecer los valores basales o background.

Una vez incorporada toda la información, es posible formular las hipótesis y objetivos, que a su vez, permiten establecer los requerimientos del monitoreo mediante el diseño de un plan de muestreo, garantizando que estos, estén en lo posible acordes con los requerimientos teóricos (Tabla 4.2). Dependiendo de los resultados, el problema y objetivos podrían ser revisados en un proceso iterativo.

Tabla 4.2: Formulación de hipótesis de contaminación.

Área	Preguntas
Vías de contaminación	¿Qué contaminantes antropogénicos fueron depositados en el sitio? ¿Cómo fueron esos contaminantes liberados al suelo? ¿Cuántas fuentes de contaminación están involucradas?
Extensión horizontal y vertical	¿Cuál es la extensión horizontal de la zona expuesta? ¿A qué distancia llega la contaminación?
Diferenciación vertical y horizontal	Dependiendo del tipo contaminante, ¿tiene la contaminación límites horizontales o verticales bien definidos, o hay una transición gradual?
Patrones de contaminación	¿Dónde fueron liberados los contaminantes al suelo? ¿Qué partes del sitio, o de los estratos, están más (o menos) contaminados? ¿El patrón de contaminación es homogéneo o heterogéneo?

4.2.4 Descripción del sitio

La descripción del sitio contiene información esencial para la evaluación e interpretación de los objetivos. Si bien parte de esta información es obtenida durante investigaciones preliminares, el resto es conseguido durante el muestreo. Toda la información adicional debe ser incorporada al plan de muestreo. Entre los ítems a considerar están:

- Datos completos del propietario (nombre/razón social RUT,etc)
- Croquis del sitio.
- Clima y contaminación del aire.
- Relieve.
- Uso y vegetación.
- Geología e hidrología.
- Descripción del suelo (descripción del perfil).

4.2.5 Patrones de muestreo

Tener un adecuado patrón de muestreo permite representar apropiadamente el área de monitoreo utilizando el menor número de muestras posibles. Contrariamente, la utilización de patrones de muestreo no representativos produce resultados erróneos y una falsa interpretación de la contaminación del suelo.

Para asegurar un procedimiento de muestreo de acuerdo al plan, los sitios de muestreo y sitios alternativos deben estar registrados con anticipación en un mapa a una adecuada escala espacial, basándose en los propósitos y objetivos del estudio.

Existen varias aproximaciones para la definición de un programa de muestreo, muchos de estos patrones coinciden en varias normativas internacionales. A continuación se detallan los más generales y en la Tabla 4.3 se indican específicamente los de la normativa Suiza que es más detallada y entrega algunos esquemas gráficos para mayor claridad.

Distribución aleatoria: es el muestreo más simple y fundamental basado en la probabilidad. Se usa un procedimiento de selección aleatorio para localizar las muestras, y aunque éste es el único procedimiento objetivo, requiere de un gran número de muestras. Por ello, es el más apropiado para poblaciones relativamente pequeñas y homogéneas. Entre sus ventajas está que asegura que cada punto en terreno sea muestreado con la misma probabilidad, permitiendo eliminar casi completamente los errores, mientras tiene la desventaja de que en la práctica, este procedimiento requiere de mucho tiempo, tiene una baja reproducibilidad y las muestras no son distribuidas uniformemente sobre el área.

Distribución sistemática: está basada en el seguimiento de un patrón geométrico específico, donde las muestras son tomadas a intervalos regulares a lo largo de ese patrón. Es útil para estimar con precisión zonas críticas, características estadísticas del sitio, patrones espaciales en dos o tres dimensiones y tendencias. Sus principales ventajas son que asegura que la población de muestras está representada en forma total y uniforme, requiere un número menor de muestras y además permite proporcionalidad con el áreas de monitoreo. Su principal desventaja es que una red inapropiada al sitio de monitoreo puede causar errores sistemáticos.

Distribución a juicio del experto: el patrón de muestreo deriva de la hipótesis de contaminación. La distribución de los sitios de muestreo está la basada en una evaluación experta (experiencia del investigador) y sobre consideraciones de admisibilidad. Las muestras seleccionadas por este tipo de muestreo no pueden usarse para obtener estadísticas de inventarios, aunque si puede ser útil para la fase inicial de reconocimiento del proyecto. La ventaja de este muestreo es que requiere un mínimo número de muestras, sin embargo la desventaja es que es altamente susceptible a errores si se presentan causas desconocidas de contaminación.

El uso de patrones de muestreo en sub-áreas

- **El patrón de muestreo estratificado;** se divide en una zona de control (o "estratificado") en sub áreas homogéneas apropiadas ("estratos"), en el que el número de muestras es proporcional al área. En este caso se puede utilizar un muestreo aleatorio o sistemático.
- **Patrón de muestreo anidado;** en este método, las zonas de muestreo están anidados uno dentro del otro, es decir, la red se extiende sobre la zona de seguimiento completo, con algunas partes que tienen una densidad mayor de muestreo. Esto permite una evaluación de la heterogeneidad que se hizo en diferentes escalas, la distribución anidada es la forma más adecuada para la estimación de los valores en los puntos no incluidos en la muestra por interpolación usando métodos geoestadísticos (SAEFL 1994).

4.2.6 Tipos de muestras

Muestras individuales

Las muestras individuales se obtienen a partir de un único incremento. Se hace una distinción entre muestras perturbadas y no perturbadas. Con muestras no perturbadas la estructura natural del suelo es en gran medida conservada.

Este tipo de muestras se utilizan para la determinación de las características físicas del suelo tales como densidad, conductividad hidráulica y volumen de poro.

Con muestras perturbadas, la estructura del suelo se destruye. Las muestras perturbadas se utilizan en los análisis de las propiedades químicas tales como el pH, y el contenido de nutrientes y contaminantes.

Debido a la heterogeneidad del suelo, las muestras individuales no suelen ser representativas de un área, sino del punto de muestreo.

Muestras compuestas

Para obtener una muestra representativa de un volumen dado, varias muestras individuales se combinan para obtener una muestra (perturbada) compuesta. Se supone que el contenido de contaminantes en la muestra se aproxima a la media del contenido de contaminantes del volumen de suelo dado.

Con este tipo de procedimiento, la heterogeneidad es en gran medida suavizada en la etapa de muestreo. Los factores decisivos son la magnitud y la heterogeneidad de los parámetros dentro del volumen de suelo, y el número y la distribución de las muestras individuales.

En la práctica, es necesario hacer una distinción entre la toma de muestras de suelo y subsuelo. El primero está constituido por dos tipos: el suelo superficial, definido como la capa superior de humus (horizonte A), y el suelo propiamente tal (horizonte B), que es aquél en que las partículas minerales solas, o combinadas con humus, se han concentrado en el tiempo. Mientras que el segundo (horizonte C), se define como el material parental, a partir del cual se ha desarrollado el suelo. También incluye materiales gravosos y pedregosos de fondo que permiten el desarrollo de las raíces.

Toma de muestras compuestas

El tamaño de la superficie necesaria para muestras compuestas se define cuando se especifican los requisitos del estudio del suelo. Para obtener una muestra compuesta, se debe especificar el número y la distribución de las muestras individuales dentro del sitio. El factor decisivo es la heterogeneidad del valor requerido en relación con el tamaño del sitio.

En general:

- Cuanto mayor sea el número de muestras, más fiables serán los resultados, es decir, mejor la reproducibilidad.
- Cuanto mayor sea la heterogeneidad del valor requerido, mayor debe ser la proporcionalidad entre el número de muestras y el área del sitio
- La heterogeneidad de un valor del suelo sólo se puede tener en cuenta hasta cierto punto para aumentar el número de muestras individuales. Por lo tanto el volumen de muestra requerido debe ser distribuido lo más homogéneamente posible en el sitio donde se toma la muestra.

Sería impracticable especificar el procedimiento para la obtención de muestras compuestas de cada caso individual. En cambio, las consideraciones de factibilidad se deben basar en la hipótesis de contaminación establecida en forma previa al monitoreo del sitio.

Muestras areales y lineales

Muestras de área son muestras mixtas de tierra vegetal obtenidas a partir de una distribución particular de las muestras individuales sobre el área de muestreo. Muestras lineales, son muestras compuestas de suelo obtenidas a lo largo de una línea de muestreo.

Muestras de calicatas

Son muestras compuestas del subsuelo mediante perforaciones (muestras individuales). Pueden tomarse ya sea sobre un área de muestreo o a lo largo de una línea de muestreo de acuerdo con la hipótesis de contaminación. Las calicatas son muestras compuestas del subsuelo obtenidas a partir de las paredes de un orificio de la tierra.

Las muestras de volumen

Muestras de volumen son muestras simples o compuestas de un volumen dado. Se utilizan para determinar la densidad aparente. Estas muestras pueden ser perturbadas o no en función del dispositivo. Muestras de volumen se requiere cuando el suelo contiene humus más de 15%, Para obtener un resultado representativo, se requieren al menos tres muestras de volumen.

Muestras de testigo

Son muestras individuales combinadas, extraídas mediante perforaciones a la profundidad requerida. Las perforaciones son distribuidas sobre un área o a lo largo de una línea usando el mismo criterio que en la obtención de muestras de área y línea. Las perforaciones pueden ser hechas manualmente o usando equipos de perforación.

4.2.7 Determinación del número de muestras

Para que el muestreo sea representativo y para que los datos tengan una distribución normal, lo ideal sería realizar el mayor número de muestreos. A pesar que existen algunos métodos matemáticos para determinar el número de unidades de muestreo, generalmente existen limitaciones financieras y de tiempo para realizarlo de manera adecuada. Los criterios que generalmente se utilizan para determinar el tamaño de la muestra puede ser: la relación entre la superficie a muestrear y la superficie total, y la homogeneidad espacial de la variable a estudiarse. El número de muestreos aumenta más cuando las variables de estudio son heterogéneas. Ante esta situación, se pueden utilizar ciertas herramientas para mantener la representatividad en sus estudios y para evitar gastos excesivos en tiempo y dinero tratando de cumplir, estrictamente, los requerimientos estadísticos.

Determinación del número de muestras mediante un modelo matemático

Esta forma de obtener el número de muestras a tomarse en un estudio, requiere hacer un estudio piloto, ya que es necesario calcular algunas variables a partir de datos reales. En muchos casos, dichas variables se pueden obtener de estudios muy similares al objetivo del estudio a iniciarse. El modelo para determinar el número de muestras según el modelo matemático es el siguiente:

$$n = \frac{t^2 * CV^2}{E^2 + \frac{t^2 * CV^2}{N}}$$

n = Número de unidades muestrales.

E = Error con el que se quiere obtener los valores de un determinado parámetro (normalmente un 20%).

t = Valor que se obtiene de las tablas de “t-Student”, generalmente se usa t = 0.05

N = Total de unidades muestrales en toda la población.

CV = Coeficiente de variación; para obtener este valor es necesario hacer un muestreo piloto.

4.2.8 Profundidad del muestreo

Muestras superficiales

Las profundidades de muestreo están asociadas a los distintos escenarios y contaminantes a monitorear.

Un aspecto importante es la influencia de la capa de humus en las muestras, debido a que puede influir en los resultados de los análisis (particularmente con suelos forestados) cuando el gradiente de contaminante es muy alto entre la capa de humus y el sustrato mineral. Sin embargo, como en la práctica es difícil distinguir esta capa, el muestreo debe realizarse sin separar el humus, puesto que este puede ser separado en laboratorio durante el proceso de pretratamiento de la

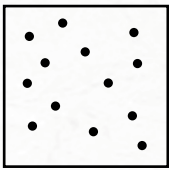
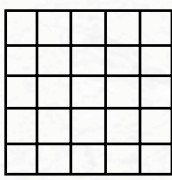
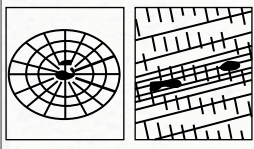
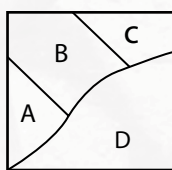
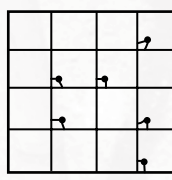
muestra (tamizado).

En suelos donde el contenido de contaminante en la capa de humus es el principal interés (particularmente sitios boscosos), la capa de humus puede ser muestreada tanto en su totalidad o separadamente del horizonte orgánico, utilizando un foso. Aunque los resultados de este último procedimiento no son reproducibles, puede ser útil desde un punto de vista científico.

Muestras del subsuelo

El subsuelo es muestreado desde fosos o usando muestras testigo tanto de los horizontes de suelo o a niveles de profundidad fijos. La profundidad de la capa de suelo muestreado no debe ser menos a 5 cm ni mayor a 40 cm. La decisión de usar horizontes o niveles de profundidad, y la especificación de la máxima profundidad de muestreo deben basarse en los propósitos y objetivos y en la hipótesis de contaminación.

Tabla 4.3: Resumen de los patrones de muestreo (SAEFL, 2003)

Distribución	Procedimiento	Ventajas	Desventajas
Aleatoria 	Distribución de los sitios de muestreo usando números aleatorios y con completa exclusión del conocimiento profesional	<ul style="list-style-type: none"> - único procedimiento objetivo - cada punto es muestreado con la misma probabilidad - errores sistemáticos mínimos. 	<ul style="list-style-type: none"> - gran número de muestras - requiere de mucho tiempo - número de muestras no es proporcional con el área.
Sistemática 	Distribución del sitio de muestreo en redes geométricas: cuadradas, rectangulares o triangulares	<ul style="list-style-type: none"> - requiere menor tiempo - bajo número de muestras - buena cobertura con redes triangulares - distribución uniforme de los sitios de muestreo - número de muestras proporcional al área. 	<ul style="list-style-type: none"> - una red de tamaño inapropiada puede causar errores - redes triangulares requieren de mucho tiempo.
A juicio del experto 	<ul style="list-style-type: none"> - Distribución del sitio de muestreo basado en el juicio experto e hipótesis de contaminación: - Fuentes puntuales: distribución polar - Fuentes lineales: distribución lineal - Otras fuentes: de acuerdo a las hipótesis de contaminación - Mayor densidad de muestreo en sitios cercanos a la fuente. 	<ul style="list-style-type: none"> - menor número de muestras - en concordancia con la hipótesis de contaminación 	<ul style="list-style-type: none"> - mayor susceptibilidad a cometer errores cuando la hipótesis de contaminación es inapropiada - requiere de mayor tiempo en las investigaciones preliminares
Estratificado 	<ul style="list-style-type: none"> - Distribución en áreas homogéneas - Numero de sitios de muestreo proporcional al área - Distribución dentro del área: aleatorio, sistemático o dirigido. 	<ul style="list-style-type: none"> - En concordancia con la hipótesis de contaminación 	<ul style="list-style-type: none"> - mayor susceptibilidad a cometer errores cuando la hipótesis de contaminación es inapropiada - requiere de conocimiento previo.
Anidado 	<ul style="list-style-type: none"> - Distribución sistemática de los sitios de muestreo y mayor densidad de muestreo local (aleatorio o sistemático) 	<ul style="list-style-type: none"> - Heterogeneidad registrada a diferentes escalas geográficas - Adecuado para evaluación geoestadística (con gran número de muestras) 	<ul style="list-style-type: none"> - Es necesaria un gran número de muestras - Procedimiento que requiere mucho tiempo

4.2.9 Cantidad de muestras

La cantidad de muestras debe ser suficientemente grande para permitir una conclusión representativa del contenido de contaminante en un área. Esto también depende de la cantidad neta requerida para los análisis de laboratorio, y en el número de replicas, muestra reserva⁵ y archivo⁶. Debe considerarse además, que parte de la muestra se pierde durante el pretratamiento, principalmente el material grueso (>2 mm), el cual es tamizado en la preparación de la muestra. En la Figura 4.3, se presenta un esquema de la reducción de masa que necesariamente se realiza en un proceso de muestreo.

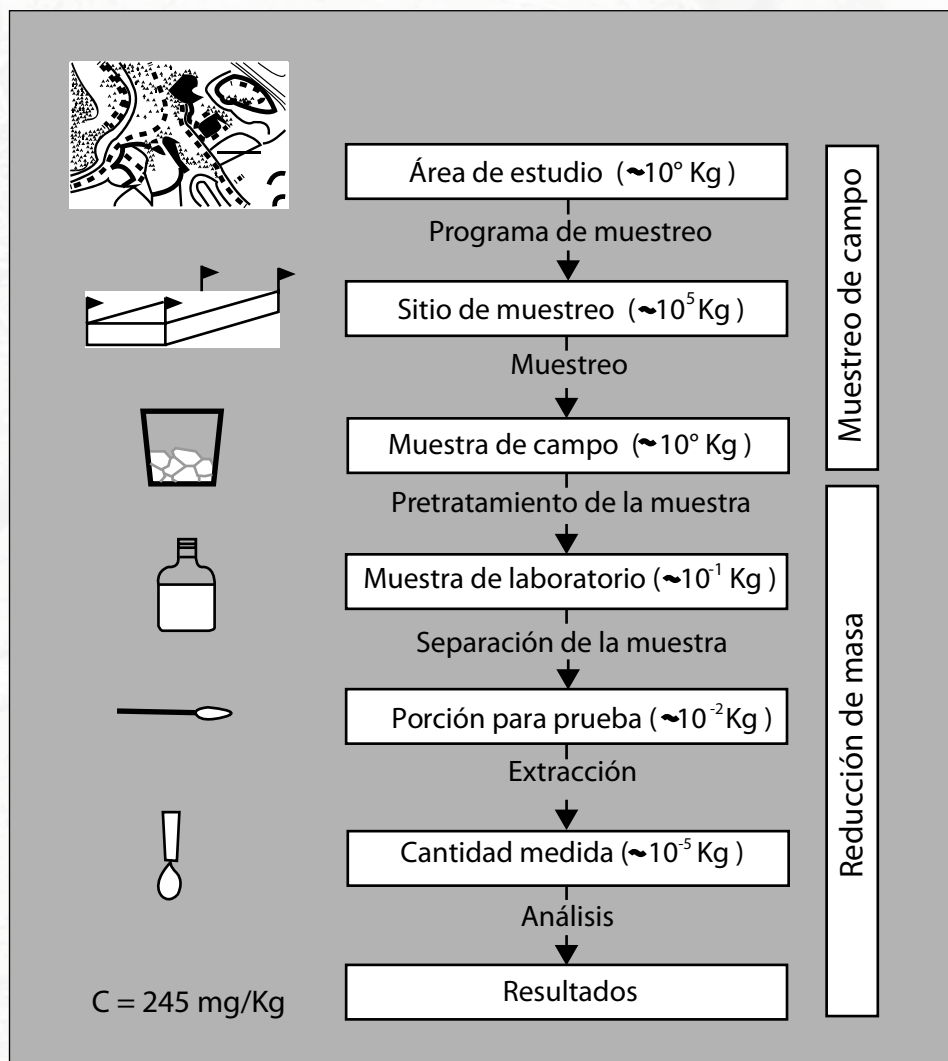


Figura 4.3: Procedimiento de muestreo y reducción de la masa (SAEFL, 2003).

⁵ Muestras que son guardadas por cortos periodos (días, meses), utilizadas cuando se necesiten hacer pruebas de repetición dependiendo de los resultados y de la plausibilidad de los análisis. Estas muestras son almacenadas hasta que los análisis hayan finalizado.

⁶ Muestras guardadas por largos periodos (décadas) por si pudieran ser necesarias para evaluaciones posteriores y comparaciones, o para asegurar evidencia.

4.2.10 Plan de control y aseguramiento de la calidad

Es necesario realizar un plan de control y aseguramiento de la calidad para asegurar que las muestras son representativas del compartimento ambiental y tomadas desde la ubicación especificada en el plan de muestreo. Además debe asegurarse que la muestra no esté comprometida con respecto a la presencia y niveles del analito de interés como resultado del muestreo y los procedimientos de manipulación, y que los resultados de los análisis químicos estén apropiadamente evaluados para garantizar exactitud. Cualquier desviación de la toma de muestras según el plan de muestreo debe ser señalada antes de que finalice la investigación.

4.2.11 Validación del modelo conceptual del sitio

A través de la información actual obtenida durante el proceso exploratorio, el muestreo, los resultados de los análisis químicos y las observaciones de la última investigación, es posible evaluar si el modelo conceptual es coherente con información disponible y suficiente para establecer conclusiones sólidas con respecto a la presencia y la importancia de los analitos de interés.

- Si los resultados de las últimas investigaciones son consistentes y soportan los supuestos del modelo conceptual, permitiendo extraer conclusiones sólidas con respecto a la presencia de los analitos, entonces el modelo conceptual es validado y la investigación se considera suficiente para demostrarlo.
- Si los resultados de las últimas investigaciones son inconsistentes y no soportan los supuestos del modelo conceptual, o si no se pueden obtener conclusiones sólidas con respecto a la presencia de los analitos. Entonces, se debe determinar si el modelo conceptual puede ser modificado de manera que sea consistente con los datos disponibles para cumplir los objetivos de la evaluación, ya sea en el estado original o basado en los resultados obtenidos. Si es así, el modelo conceptual modificado puede considerarse validado.
- Si los resultados de las últimas investigaciones no son consistentes con ninguno de los modelos conceptuales (original y modificado) y no se pueden establecer conclusiones sólidas respecto a la presencia de los analitos, entonces el modelo conceptual no puede ser validado, debiendo consultar para sobre la necesidad de realizar una investigación adicional para desarrollar la información suficiente, que permita articular y validar un modelo conceptual.

4.2.12 Requerimientos de monitoreo

Área	Requerimientos de Monitoreo
Muestreo	<ul style="list-style-type: none"> • Resolución (número de puntos de muestreo) • Tamaño apropiado de sub-áreas para determinar el contenido de contaminantes (optimización de la extensión del seguimiento y cualquier disposición necesaria, por ejemplo, el uso de muestras compuestas) • La exactitud requerida de los resultados (número de muestras en duplicado) • Se requiere la precisión espacial de los puntos del muestreo para permitir la reproducibilidad de las muestras
Investigaciones asociadas	<ul style="list-style-type: none"> • Descripción del perfil del suelo: tipo y número, características • Perforaciones: tipo y número • Las características del suelo: número y tipo de muestras (muestreo a diferentes profundidades) • Observación del uso del suelo
Programa analítico	<ul style="list-style-type: none"> • Contaminantes involucrados y la especificación de los métodos de análisis • Valores característicos del suelo y la especificación de los métodos de análisis
Métodos de evaluación e interpretación	<ul style="list-style-type: none"> • Normas de evaluación (valores normativos, regulaciones internacionales) • Los valores de interés (media, máxima y mínima) • Bases de interpretación (valores característicos del suelo, datos del sitio) • Procedimientos de evaluación (por ejemplo, evaluación cualitativa, geoestadística, prueba de hipótesis para diferenciar los valores del sitio con valores de referencia).

Seguridad en el muestreo

En cualquier actividad de muestreo, se deben seguir los siguientes aspectos generales de seguridad:

- Tomar todas las precauciones de seguridad en el sitio.
- Informar a los propietarios del sitio y a las autoridades locales.
- Cumplir con los requerimientos para la disposición de fungibles y muestras, durante las actividades de muestreo.

A continuación se indican algunas directrices de seguridad, respecto de las actividades de muestreo en sitios y/o condiciones específicas. No obstante los aspectos de seguridad aquí mencionados, la aplicación de esta guía en este respecto, debe hacerse en conjunto con las directrices indicadas en la “Guía Técnica de Toma de muestras de residuos peligrosos”, del Ministerio de Salud⁷.

En el muestreo de sitios contaminados existe la posibilidad de encontrar múltiples riesgos asociados al muestreo. El manejo de residuos tóxicos y la probabilidad de gases contaminantes provenientes de la descomposición de la basura obligan a manejar un estricto procedimiento sobre la seguridad de las personas involucradas en estos muestreos. Las principales medidas de seguridad se encuentran asociadas al uso de los elementos de protección personal apropiados a cada tarea, sin embargo, es importante también contar con detectores portátiles en terreno que cuenten con sistemas de alerta capaces de monitorear gases como SO₂, H₂S y metano. Idealmente estas condiciones deberían ser monitoreadas con anterioridad al muestreo utilizando detectores portátiles o sistemas de trampa de gases para tomas de muestra a niveles más sensibles, lo que permita posteriormente su análisis por métodos cromatográficos.

Aún cuando es fundamental salvaguardar la integridad del personal de terreno equipándolo en forma individual con equipo de protección adecuado, es también muy importante, capacitar a las personas que ejecutarán el muestreo respecto a los riesgos particulares asociados a cada actividad que se realice y a las formas de eliminar y/o mitigar los peligros consecuentes a dichos riesgos.

Funciones del equipo de protección

Dentro de las principales características que debe cumplir el equipo de protección personal podemos mencionar:

- Que sea capaz de proteger áreas o funciones del cuerpo expuestas.
- Que esté construido con el material específico y resistente para evitar que se exponga el cuerpo humano a un riesgo determinado, por lo general se usan elastómeros y polímeros de alta densidad.

Los equipos de protección mínimos con los que se debe contar son:

- Lentes de seguridad.
- Guantes.
- Mascarillas, respiradores y caretas.
- Zapatos de seguridad.
- Trajes de Seguridad.
- Cascos de seguridad.
- Detectores personales de gases tóxicos.

⁷ Guía Técnica de Toma de Muestras de Residuos Peligrosos, Ministerio de Salud, Gobierno de Chile, 1ª edición, sin fecha, 135 pp.

Lentes de seguridad

Existen por lo general dos tipos de protección ocular:

- Lentes de policarbonato con armazón y protección lateral.
- Goggles de PVC con micas de policarbonato.

El equipo de protección visual debe acoplarse cómodamente, ser ligero, ofrecer una buena protección y un amplio campo visual.

Ropa de protección

Existen distintas ropas de protección dependiendo del riesgo. En caso de derrames, grandes fugas o emanaciones tóxicas, es adecuado el uso de trajes encapsulados. Existen diversas variantes:

- a) Trajes encapsulados cerrados: para usarse con equipo de respiración autónoma, con costuras perfectamente selladas para una amplia protección a sustancias químicas como gases y/o vapores altamente reactivos o tóxicos.
- b) Traje resistente a ácidos: de una sola pieza y con capucha, fabricados de doble capa de PVC con refuerzo de Nylon.
- c) Traje aluminizado: para calor radiante; crea una barrera entre el cuerpo y el material inflamable. Esta confeccionado con nómex aluminizado.

Guantes

El contacto cutáneo es una fuente potencial de exposición a materiales y sustancias peligrosas, sobre todo las manos, por lo que es muy importante tomar en cuenta este equipo de protección.

Efectividad de los guantes frente a distintas sustancias químicas:

Tipo de sustancia	Hule	PVC	Neopreno	Hule natural
Alcoholes	1	1	1	1
Aldehídos	1.2	2	1.2	1
Aminas	1	2	1.2	2
Esteres	2	3	2	3
Éteres	2	2	1.2	2
Hidrocarburos	2	2	2	2
Ácidos Inorgánicos	2	1	1.2	2
Bases Inorgánicas	1	1	1	1
Ácidos Orgánicos	1	1	1	1

1: Excelente 2: Bueno 3: Pobre

Mascarillas y Respiradores

En muchos casos, debido al tipo de labor que se desempeña, el personal estará expuesto a concentraciones altas de contaminantes en el aire que, al ser inhalados tienen un efecto rápido y peligroso sobre la vida o la salud en cortos periodos, por lo que se requiere emplear dispositivos de protección que ofrezcan una completa salvaguarda respiratoria. Existen dos tipos de dispositivos: mascarillas y respiradores.

Las mascarillas son un protector sencillo de forma anatómica premoldeada al cual funciona con un filtro pequeño; en algunos casos funciona con una válvula de exhalación y en su mayoría son desechables. Esta mascarilla sirve solo como protección en el manejo de polvos tóxicos. Los respiradores son dispositivos que funcionan como purificadores del aire, con cartuchos intercambiables para diferentes tipos de contaminantes y brindan un aislamiento de media cara o de cara completa. En algunos casos, se les puede adaptar equipos autónomos de oxígeno fabricados de termoplástico, y los cartuchos son de carbón activado u otras sustancias que pueden retener a los diferentes contaminantes.

Tipos de cartuchos dependiendo de la protección que ofrecen:

- Polvos 0.05 mg/m³.
- Asbestos.
- Vapores orgánicos (1000 ppm).
- Gases Ácidos (HCl, SO₂, Cl₂).
- Amoniac.
- Álcals.
- Insecticidas.

Todos estos dispositivos deben cumplir con las especificaciones del National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH).

Detectores de Gases Tóxicos

Prácticamente todos los gases y vapores siempre son peligrosos. Si los gases no existen en su composición atmosférica familiar y respirable, la respiración segura ya puede estar afectada. Es más cualquier gas es potencialmente peligroso, si esta licuado, comprimido o en su estado normal.

Lo importante es conocer su concentración antes y durante la realización de un muestreo y para ello existen en el mercado detectores de gases tóxicos tanto personales como generales que permiten la detección de distintos gases en niveles de alerta por medio de detección de infrarrojo u otro método similar.

Sin herramientas auxiliares los seres humanos no somos capaces de reconocer estos peligros con suficiente antelación para iniciar las contramedidas adecuadas. Con solo algunas excepciones, nuestro olfato resulta ser un equipo de alarma extremadamente poco fiable. Por lo tanto se debe considerar como mínimo para el muestreo de sitios contaminados el uso de detectores

personales para gases de H₂S, SO₂ y metano, los cuales pueden ser individuales o integrados, idealmente incluyendo alertas vibratorias o de sonido.

4.3 Protocolo de muestreo detallado de suelo

Durante el plan de muestreo es necesario considerar los distintos escenarios que se pueden encontrar en el sitio de muestreo. Aunque lo ideal es seleccionar puntos que no constituyan una dificultad para la toma de muestras, es necesario adaptar el plan de muestreo de acuerdo a las características del sitio.

Un punto importante a considerar es la distinción entre suelo superficial y subsuperficial, el primero está constituido por las primeras capas de suelo (0-15 cm), aunque para propósitos de evaluación de riesgo pueden considerarse desde 0 a 7 cm. La capa subsuperficial comprende desde los 15 a 30 cm de profundidad.

Si una capa de raíces, grava, concreto, etc. está presente en la superficie, esta debe ser retirada antes de coleccionar la muestra. La medición de la profundidad comienza en la parte superior del horizonte de suelo.

Muestreo de suelos superficiales

El patrón de muestreo puede ser cualquiera de los mencionados en la Tabla 4.3 y que esté acorde con las hipótesis y objetivos de la investigación. En áreas extensas y que presenten una topografía irregular se recomienda utilizar un muestreo basado en el paisaje dividiendo el sitio en zonas de muestreo. Las zonas de muestreo pueden ser elaboradas visualmente con fotos aéreas o satelitales o usando datos de elevación desde un GPS. Una zonación posible, podría ser considerar zonas de tierras altas, laderas y tierras bajas, como se muestra en la Figura 4.4. Un sitio con cuatro zonas podría tener cuatro muestras individuales con un mínimo de 15 submuestras.

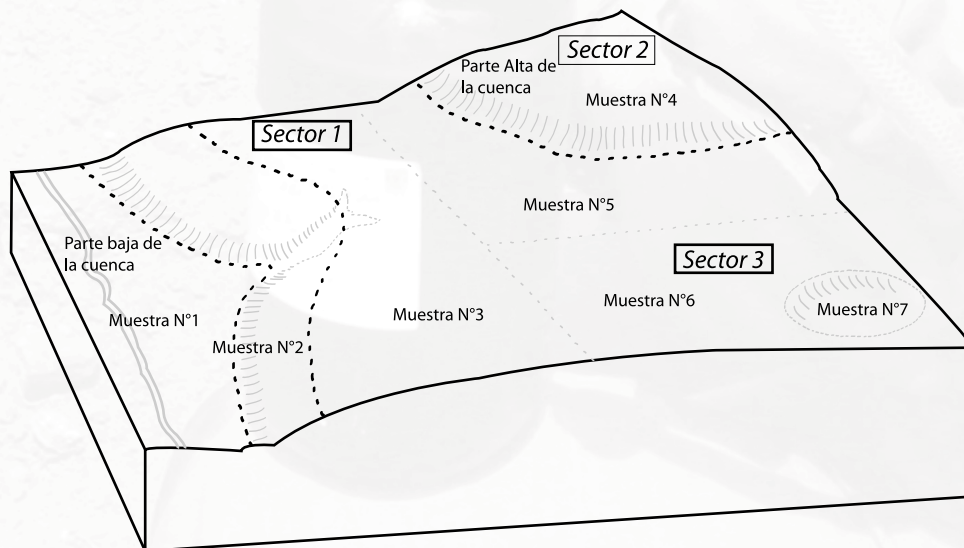


Figura 4.4: Método de muestreo de suelo basado en el paisaje (Gelderman et al 2006).

El muestreo del suelo superficial puede ser realizado con barrenas de mano o pala. La cubeta de la barrena puede ser usada sólo con un mango o con extensiones. Durante la perforación del agujero se deben eliminar los restos de grava u otro material antes de obtener la muestra. La cubeta de la barrena o la pala se hacen avanzar hasta la profundidad adecuada y el contenido se transfiere a un recipiente de homogeneización para su procesamiento.

Muestras subsuperficiales

Puede ser obtenida por distintos métodos dependiendo del tipo de muestra requerida y las condiciones del suelo (Figura 4.5). Un método usual es coleccionar la muestra usando un muestreador de cilindro partido (split-barrel), que se hace avanzar con barrenos durante la perforación, cuando el cilindro está lleno, se retira de la cavidad el suelo y se extrae la muestra. Esta técnica tiene la ventaja de que presenta una buena recuperación de la muestra a través de un amplio intervalo, y la perturbación del suelo es mínima, por lo que su estructura es menos propensa a ser destruida permitiendo observar fácilmente alguna característica particular. Este método es adecuado para suelos duros, que contienen arenas y gravas. Cuando el suelo es blando o los escombros dificultan la toma de muestra, se recomienda utilizar una técnica de muestreo distinta indicada en la Tabla 4.3.


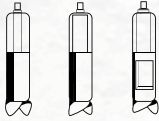
Tipo de muestreador	Método de muestreo	Comentario	Suelos más adecuados
<p>Barrena tipo tornillo</p> 	<p>Rotar y presionar el barreno manualmente para perforar. Cuando el barreno haya sido insertado por completo, removerlo. El suelo del intervalo más profundo es retenido en la hélice del barreno. Colectar la muestra desde la hélice del barreno usando una espátula.</p>	<p>Obtención de muestra perturbada. Las muestras son adecuadas para detección de contaminantes. Para muestras en un intervalo discreto, el pozo debe ser lo suficientemente grande para tomar la muestra sin tocar las paredes.</p>	<p>Húmedos, cohesivos blandos</p>
<p>Barrena tubular</p>  <p>regular arena fango</p>	<p>Presionar y girar la barrena hasta la profundidad deseada. Cuando el cilindro está lleno, retirar el cilindro del suelo para obtener la muestra.</p>	<p>Obtención de muestra perturbada. Las muestras son adecuadas para detección de contaminantes. Debido a que la muestra es retenida en el cilindro, no se produce una mezcla con el suelo más superficial durante la inserción y extracción del muestreador.</p>	<p>Arcillosos Limosos y arenas finas.</p>

Figura 4.5: Técnicas de muestreo para suelos subsuperficiales (ASTM D-4700).

Excavaciones

Un primer paso es clasificar el perfil del suelo y examinar la estructura del material, su consistencia, color y condición. Registrar todas las observaciones.

Se recomienda coleccionar un mínimo de 5 muestras desde las faces de la excavación: una desde cada pared y una desde el piso de excavación.

En cada pared de la excavación, debería tomarse una muestra cada 10 metros de largo (5 metros en casos de mayor sospecha de contaminación) y cada 3 metros hacia el interior del sitio.

Para excavaciones que no excedan los 20 centímetros de profundidad, en vez de coleccionar la muestra desde las paredes, utilizar un punto adyacente a cada límite de la excavación en una frecuencia de una muestra cada 10 metros (5 metros en casos de mayor sospecha de contaminación). Las muestras del piso de la excavación deben ser tomadas de la manera indicada anteriormente.

Muestreo de agregados industriales (waste piles)

El primer paso es categorizar el suelo a investigar. Para esto, el sitio debe ser dividido de acuerdo a los tipos de material (relleno, suelo natural o rocas), y otras características sitio-específicas obtenidas de la información histórica del sitio (ejemplo: áreas de almacenamiento). La investigación preliminar del sitio debería identificar la profundidad apropiada y el volumen de suelo correspondiente. Una vez establecidas las categorías y volumen del suelo es necesario determinar el número de muestras requeridas, las que dependen principalmente del (Tabla 4.4).

Tabla 4.4: Número de muestras en relación al volumen del agregado (EPA Victoria, 2009).

Volumen del suelo m ³	Nº muestras
<25 y 25 -50	3
75	4
100	5
125	7
150	8
175	9
200	10

Para volúmenes mayores a 200 m³, una opción es tomar una muestra cada 25m³. Sin embargo, como esto requiere un gran número de muestras para grandes volúmenes, la EPA recomienda un mínimo de 10 muestras para un cálculo de 95% de intervalo de confianza. Para volúmenes superiores a 2500 m³, el mínimo de muestras no debería ser menor a 1 muestra cada 250m³.

Para cada categoría considerada en el agregado, se recomienda aplicar un diseño de muestreo sistemático tridimensional (Tabla 4.3) que considere la variabilidad espacial. Las muestras deberían estar uniformemente distribuidas, incluyendo el muestreo de profundidad (Figura 4.6).

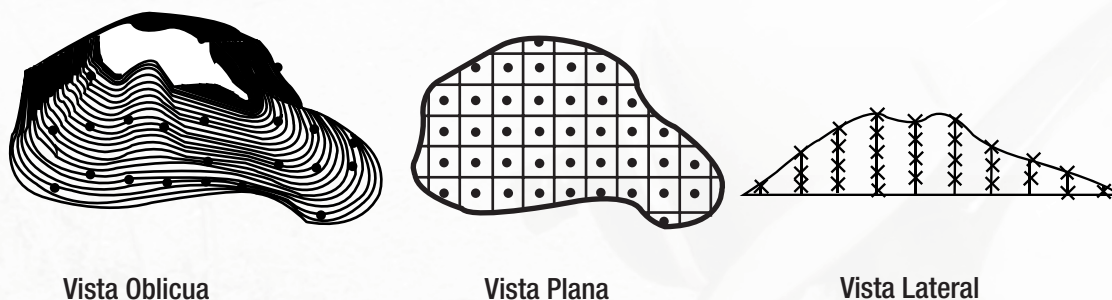


Figura 4.6: Patrón de muestreo sistemático tridimensional (EPA Victoria, 2009).

Muestreo de suelo con pala y espátula (Description and Sampling of Contaminated Soils: A Field Pocket Guide, USEPA⁸)

El método más simple y directo para coleccionar muestras de suelo para análisis químicos, es el uso de una pala y espátula. Una simple pala de jardín, puede ser usada para remover la cubierta superior del suelo, hasta una determinada profundidad y luego con el uso de una espátula, coleccionar la muestra de suelo.

Este método puede ser usado en muchos tipos de suelos, pero está limitado a muestras superficiales. Las muestras desde profundidades superiores a 50 cm, implican un gran esfuerzo en muchos tipos de suelos. Usando este método se pueden obtener muestras bastante precisas y representativas del sector a estudiar. Cabe mencionar que se debe evitar el uso de instrumentos cromados, en la obtención de la muestras de suelo.

Procedimiento:

- Limpie el área a ser muestreada de cualquier resto que se encuentre en superficie (ramas, rocas, basura). En algunos casos puede ser aconsejable remover los primeros 8-15 cm de la superficie del suelo, en un área de alrededor a los 15 cm de radio al punto de obtención de la muestra, con el fin de evitar la entrada de partículas superficiales que pudieran contaminar la muestra.
- Cuidadosamente remueva la capa superior del suelo hasta la profundidad deseada de muestreo, con una espátula previamente lavada.
- Usando la espátula, remueva también la delgada capa de suelo que estuvo en contacto con la pala utilizada para realizar la excavación.
- Colecte y manipule la muestra usando los procedimientos específicos para cada parámetro a determinar (e.g. materiales de extracción, material de almacenamiento; vidrio, plástico, etc.).

⁸ U.S. Environmental Protection Agency (EPA). Description and Sampling of Contaminated Soils: A Field Pocket Guide. Center for Environmental Research Information, Cincinnati, OH, 122 pp.

4.4 Orientaciones para establecer protocolos de muestreo

A continuación orientaciones relativas al tipo de muestreo y característica de análisis químicos, para las distintas etapas de la evaluación sitio-específica (Fase II) y Evaluación del Riesgo (Fase III) en suelos con presencia de contaminantes.

FASES SEGÚN GUÍA SPPC DEL MMA

Fase II: Evaluación Preliminar Sitio- específica del riesgo de Suelos con Potencial presencia de Contaminantes

Fase III: Evaluación del Riesgo y Plan de Acción para la Gestión de Suelos con Presencia de Contaminantes

ETAPAS DEL PROCESO

Etapa 1: Investigación Preliminar

- Estudio histórico del sitio
- Estudio geográfico
- Estudio del medio físico
- Estudio de los receptores
- Modelo Conceptual Inicial del sitio
- Visita de reconocimiento

Etapa 2: Investigación Confirmatoria

- Revisión de información existente
- Plan de muestreo, ejecución y análisis
- Comparación con valores de referencia

Etapa 1: Evaluación de Riesgo Ambiental

- Caracterización del SPPC
- Evaluación de la exposición
- Evaluación de la Toxicidad
- Caracterización del riesgo
- Análisis de Incertidumbre
- Evaluación de efectos

APROXIMACIÓN AL MUESTREO

- Patrón de muestreo: aleatorio o sistemático
- Tipo de muestra: simple
- Profundidad del muestreo: superficial (0-15 cm)
- Técnica de muestreo: Pala y espátula

- Patrón de muestreo: de acuerdo a hipótesis planteadas
- Tipo de muestra: simple (parte superficial) y compuesta (subsuperficial)
- Profundidad del muestreo: superficial (0-15 cm) y subsuperficial (15-30 cm): eventualmente mayor profundidad (>30 cm).
- Técnica de muestreo: pala y espátula (superficial), barreno tipo tornillo o tubular y calicatas (subsuperficial).

- Muestreo complementario al de Etapa 2- Fase II
- Patrón de muestreo: sistemático o a juicio del experto
- Tipo de muestra: simple o compuesta (dependiendo de la complementariedad requerida)
- Profundidad del muestreo : superficial (0-7 cm) o subsuperficial
- Eventual evaluación de contaminantes en PM10.
- Técnica de muestreo: dependiente de la complementariedad requerida a la Etapa 2- Fase II

ESPECIFICACIONES DE ANÁLISIS QUÍMICOS

- Análisis de contaminantes: convencionales
- Técnica analítica EAA-Llama
- Limite de detección: orden ppm

- Análisis de contaminantes: específicos
- Técnica analítica EAA-Horno gráfico
- Limite de detección: orden ppm y ppb

- Análisis de contaminantes: eventual especiación química
- Técnica analítica EAA-Horno gráfico
- Limite de detección: orden ppb

4.5 Comparación del nivel de contaminantes existentes en un suelo/sitio determinado con valores de referencia

En este subcapítulo se entregan algunas herramientas estadísticas para la comparación de los datos obtenidos de la caracterización de un sitio contaminado y los valores background definidos para el sitio en cuestión.

Existen varios métodos estadísticos disponibles para la comparación de valores en el sitio de interés con los niveles establecidos como background, que van desde el ploteo simple de los datos, estadísticos descriptivos, comparaciones simples y test paramétricos como no-paramétricos. Para algunos métodos, primero se debe determinar si los datos siguen o no una distribución normal.

La aleatoriedad es un tema importante para muchos test estadísticos, pues los resultados del muestreo deben ser extrapolados al sitio completo del muestreo o de la zona definida como background. Para evitar el hecho que en el muestreo aleatorio dos muestras adyacentes tengan un alto grado de correlación en las concentraciones, se puede lograr independencia en el muestreo utilizando un diseño basado en una grilla de muestreo.

Muchos procedimientos de muestreo requieren un simple muestreo aleatorio, pero en algunos casos es necesario realizar un muestreo estratificado. En estos casos un muestreo estratificado no es un muestreo aleatorio, por lo que idealmente se debería considerar el juicio de un estadístico antes de conducir un análisis apropiado.

Similarmente, el muestreo basado en juicio de expertos, permite tomar muestras en áreas sospechosas de tener un alto nivel de concentración de contaminantes. Sin embargo este tipo de muestreo no puede ser extrapolado como representativo del sitio completo de muestreo. Las metodologías de análisis indicadas a continuación, son aplicables a un muestreo aleatorio y no deberían ser aplicadas a un muestreo de juicio de expertos.

Dependiendo de la forma y los tipos de datos recolectados en terreno, los análisis estadísticos útiles para la realización de comparaciones con los sitios background, pueden involucrar uno o una mezcla de los siguientes métodos:

- *Estadísticos paramétricos*; involucrando la comparación de uno o más parámetros de la distribución de las muestras, con el consiguiente estadístico de prueba de los sitios background, a través de un test de t-student, o:
- *Estadísticos no-paramétricos*; tales como el test Wilcoxon de sumas de rangos.

En el siguiente cuadro se indica un ejemplo de los diferentes tipos de análisis recomendados y sus aplicaciones.

Método	Aplicaciones	Comentarios
Estadísticos descriptivos - media - mediana - desviación estándar - varianza - percentiles	Examen preliminar de los datos para compararlos con la historia del sitio y las actividades de uso del suelo, en el establecimiento del nivel background. Usados como una herramienta preliminar de estudio.	Simple y directo, pero de menor rigor estadístico
Comparaciones simples	Usado en data sets pequeños	No recomendado
Test paramétricos - T-student - T-student Behrens	Test requiere normalidad en las medias estimadas. Usado en data sets de gran tamaño ($n > 25$). Para data set pequeños, examine la normalidad de los datos en su distribución.	Estadísticamente robusto y usado frecuentemente en el análisis de datos paramétricos.
Test no-paramétricos - Wilcoxon sumas de rangos (Mann-Whitney) - Test de Gehan	Usados cuando los datos no tienen distribución normal, como por ejemplo en test ordenados por rangos, donde no hay supuestos sobre la distribución.	Estadísticamente robustos y usados frecuentemente en la estimación de niveles background.

Métodos estadísticos para la comparación con sitios background

Existen muchos test estadísticos que sólo son apropiados cuando los datos en cuestión siguen una distribución particular. Aquellos test basados en el conocimiento de cómo se distribuyen los datos, se conocen como test paramétricos, puesto que la distribución puede describirse a través de los parámetros de la distribución que se asume a los datos.

Las dos más importantes de distribuciones de datos ambientales, son la distribución normal y la log-normal. La distribución normal sólo tiene dos parámetros, la media y la varianza. La distribución log-normal, también sólo tiene dos parámetros, pero existen varias maneras de parametrizarla.

Los test para estimar la distribución de los datos generalmente fallan si hay datos insuficientes, o si la data contiene múltiples poblaciones, o si existe una gran proporción de no-detectados en una muestra. Los test de normalidad carecen de poder estadístico para tamaños de muestras pequeños. Entonces para muestras de pequeño tamaño, o cuando no se puede determinar el tipo de distribución de los datos, es necesario aplicar tests no-paramétricos, evitando así asumir

que los datos tienen una distribución normal, cuando no existen suficientes datos para probar este supuesto. Este tipo de test funciona adecuadamente para una amplia variedad de tipos de distribuciones y su funcionamiento no es afectado considerablemente por los “outliers” (datos atípicos). Estos test pueden usarse tanto en dataset normales como no-normales y muchas veces pueden ser la única alternativa para la comparación con los niveles background.

Los test estadísticos también pueden compararse en términos de su robustez. Esto significa que el test tiene un buen funcionamiento sobre una amplia variedad de distribuciones de datos y que no es afectado en forma importante por los outliers.

Cuando se tienen dataset de gran tamaño, los test no-paramétricos son poderosos y los test paramétricos son robustos. Sin embargo en dataset pequeños, los test no-paramétricos no son poderosos y los test paramétricos no son robustos.

Test paramétricos

Los test paramétricos (ver cuadro), asumen que los datos están distribuidos de una forma conocida. Asumen también que los datos son estadísticamente independientes unos de otros y que no existe una tendencia espacial en los datos. Los métodos estadísticos paramétricos de comparación, involucran comparar uno o más parámetros de la distribución de las muestras en el sitio, con los correspondientes parámetros de la distribución de las muestras background.

Test paramétricos		
Test	Propósito	Supuestos
Test-t	Probar la diferencia entre medias	Normalidad, varianzas iguales
Límite Tolerancia Superior	Test para outliers (*)	Normalidad
Test de valor extremo (Test de Dixon)	Test para un outlier	Normalidad, sin incluir outlier
Test de Rosner	Test hasta para 10 outliers	Normalidad, n=25 o más
Test de Discordancia	Test para un outlier	Normalidad, no incluyendo outliers

(*)Punto que se ha desviado mucho de la media de valores, corresponde en español a valor atípico.

Test para las medias

Es uno de los métodos de comparación más conocidos, involucra la comparación entre medias usando el test-t. Si la media estimada no es estadísticamente diferente (a un nivel dado de significancia, como 0.05), entonces esto implica que no hay diferencia en la media del sitio, comparada con la media del sitio background.

Para realizar un test-t, se debe desarrollar primero una hipótesis nula. El estadístico-t, calculado a partir de los datos, en entonces comparado al valor crítico del test, que depende del nivel de confianza seleccionado, para determinar si la hipótesis nula debe o no ser rechazada.

Si las dos poblaciones tienen varianzas significativamente diferentes, no se puede aplicar el test-t, para comparar las medias. Existen procedimientos disponibles para probar la igualdad de la varianza. Instrucciones para ejecutar los tests de Barlett y Levene, están descritos en el documento de la EPA QA/G-9⁹.

Cualquier test-t debería ser discutido con un estadístico antes de ser usado, debido a la gran cantidad de variaciones y supuestos que pueden aplicar. El test de t-student, tiene un buen funcionamiento cuando se están comparando los niveles de sitios background, con niveles de sitios potencialmente contaminados.

Test para outliers

Existen muchos test paramétricos para los outliers, basados en la desviación de la distribución normal. Tres de esos test están explicados en detalle en el manual de la EPA QA/G-9, incluyendo los test de Dixon, Rosner y el test de Discordancia. Además de estos test, si se sospechan outliers puede aplicarse una aproximación de límite de tolerancia.

Un límite de tolerancia (LT) es un límite de confianza sobre el percentil de los datos, más que un límite de confianza sobre la media. Provee un intervalo dentro del cual al menos una proporción de la población cae dentro de una probabilidad específica, “conteniendo” la proporción de la población. Un ejemplo sería una situación en la cual usted quisiera tomar una muestra aleatoria y quiere saber qué tan grande debería ser el tamaño de la muestra, para que usted estuviera 95 por ciento seguro que al menos el 95% de la población cae dentro de la más pequeña y la más grande observación de la muestra.

Test no-paramétricos

Cuando los datos no siguen una determinada distribución, el uso de test paramétricos puede llevar a comparaciones imprecisas. Adicionalmente si el dataset contiene outliers o valores no detectados, se agrega una incertidumbre adicional al momento de realizar test paramétricos. Debido a que muchos dataset ambientales contienen outliers o valores no detectados, es improbable que un test paramétrico pueda funcionar adecuadamente por los outliers.

⁹ Guidance for Data Quality Assessment. Practical Methods for Data Analysis. EPA QA/G-9 QA00 UPDATE, 2000.

Test No-paramétricos	
Test	Supuestos
Wilcoxon, sumas de rango	Ambas muestras son seleccionadas en forma aleatoria, desde las poblaciones respectivas y son mutuamente excluyentes; las distribuciones son idénticas, excepto por las posible diferencias
Test de Gehan	Límites de detección múltiple y valores no detectados
Test de Quantil	Poblaciones son idénticas excepto por las diferencias sobre un percentil dado.

Los test no-paramétricos pueden ser usados en dataset normales como no-normales. Si uno o ambos datasets fallan los test de normalidad, o si la data parece venir de diferentes tipos de poblaciones, entonces un test no-paramétrico puede ser la única alternativa para la comparación con los niveles background. Si el dataset cumple con los supuestos de normalidad, siempre la aplicación de un test paramétrico es más poderosa.

Existen muchos test no-paramétricos disponibles para conducir comparaciones entre los datos del sitio en cuestión y los niveles de zonas background.

Test Wilcoxon de sumas de rangos para la comparación de niveles background.

Este test es un ejemplo de test no-paramétrico usado para determinar si existen diferencias entre el sitio en estudio y la distribución de los niveles de una población background. Prueba si las mediciones de una población tienden a ser consistentemente más grandes o más pequeñas que las de la otra población. Este test determina qué distribución es mayor, comparando los rangos relativos de los dos dataset (muestra y background), cuando los datos de ambas fuentes son seleccionados dentro de una sola lista. Se asume que cualquier diferencia en la concentración entre el sitio background y la muestra, se debe a un cambio en la concentración del sitio hacia valores más altos (debido a la presencia de contaminación, aparte de los niveles background).

Este test tiene dos supuestos fundamentales: 1) muestras desde el sitio background son independientes, e idénticamente distribuidos en forma aleatoria, y 2) cada medición es independiente de cualquier otra medición. También este test asume que la distribución de la varianza es idéntica entre las dos muestras.

El test de Wilcoxon tiene las siguientes ventajas para la comparación de sitios background:

- No se requiere que los dos dataset tengan un tipo de distribución conocida. El test no asume que los datos son normales, aunque una aproximación a la distribución normal muchas veces es usada para determinar el valor crítico para grandes tamaños muestrales.
- Permite la inclusión de valores no-detectados dentro del dataset. Este test puede funcionar con un número moderado de valores no detectados en cada uno de los dataset. Teóricamente

Wilcoxon puede funcionar hasta con un 40% de mediciones no detectadas, tanto del dataset del área en estudio, como de valores background.

- Es robusto respecto de los outliers, debido a que el análisis es realizado en términos de rangos de los datos. Esto limita la influencia de los outliers, debido a que un punto dado en los datos, no puede ser más extremo que el primer o último rango.

Procedimiento del Test de Wilcoxon para la prueba de niveles background

- Hipótesis nula (H_0): la media de las concentraciones en el sitio de estudio, es menor o igual a la media de las concentraciones del sitio background.
- Hipótesis alternativa (H_1): la media de las concentraciones en el sitio de estudio, excede la media de las concentraciones del sitio background.

Para verificar la hipótesis, en primer lugar, se ordenan los valores absolutos $|z_1|, \dots, |z_n|$ y se les asigna un rango R_i . Entonces, el estadístico de la prueba de los signos de Wilcoxon, W^+ , es

$$W^+ = \sum_{z_i > 0} R_i,$$

es decir, la suma de los rangos R_i correspondientes a los valores positivos de Z_i .

La distribución del estadístico W^+ puede consultarse en tablas para determinar si se acepta o no la hipótesis nula.

Utilizar como dataset el ejemplo de concentraciones de plomo en un sitio contaminado con este elemento (Tablas 4.5 y 4.6).

Tabla 4.5: Dataset para la comparación entre concentraciones de Pb, en su sitio bajo estudio, versus las concentraciones background.

Test No-paramétricos	
(mg kg⁻¹)	(mg kg⁻¹)
ND	ND
34	ND
39,5	ND
48,6	ND
54,9	ND
70,9	0,1
72,1	15,7
81,3	46,1
83,2	48,1
86,2	49,3
88,2	53,5
96,1	58
98,3	59,7
104,3	68
105,6	88,5
129	96,5
139,3	115,8
156,9	122,9
167,9	126,8
208,4	147,5

Fuente: USEPA, 2002

Tabla 4.6: Cuadro ordenado a partir de los datos de la Tabla 5.5, para la estimación del estadístico de prueba.

Rango	Data (mg kg-1)	Fuente	Rangos para	
			Sitio	Background
3,5	ND	sitio	3,5	
3,5	ND	background		3,5
3,5	ND	background		3,5
3,5	ND	background		3,5
3,5	ND	background		3,5
3,5	ND	background		3,5
7	0,1	background		7
8	15,7	background		8
9	34	sitio	9	
10	39,5	sitio	10	
11	46,1	background		11
12	48,1	background		12
13	48,6	sitio	13	
14	49,3	background		14
15	53,5	background		15
16	54,9	sitio	16	
17	58	background		17
18	59,7	background		18
19	68	background		19
20	70,9	sitio	20	
21	72,1	sitio	21	
22	81,3	sitio	22	
23	83,2	sitio	23	
24	86,2	sitio	24	
25	88,2	sitio	25	
26	88,5	background		26
27	96,1	sitio	27	
28	96,5	background		28
29	98,3	sitio	29	
30	104,3	sitio	30	
31	105,6	sitio	31	
32	115,8	background		32
33	122,9	background		33
34	126,8	background		34
35	129	sitio	35	
36	139,3	sitio	36	
37	147,5	background		37
38	156,9	sitio	38	
39	167,9	sitio	39	
40	208,4	sitio	40	
820		suma de rangos	491,5	328,5
			W _s	W _b

Fuente: USEPA, 2002

Los rangos para cada área se muestran en las columnas de la Tabla 4.6. La suma de los rangos de las mediciones en el sitio de interés ($W_s=491.5$) y la suma de los rangos de la zona background ($W_b=328.5$), se indican al final de la tabla. La suma de los rangos de las mediciones del sitio es usado como el estadístico de prueba, puesto que el interés de la investigación consiste en estimar que la distribución en el sitio excede la distribución en la zona background. Si el W_s es mayor que el valor crítico tabulado para el test, entonces se rechaza la hipótesis nula de que no hay diferencias significativas entre el sitio y los valores background.

En la Tabla 4.7, se muestran los valores críticos para el test Wilcoxon, para valores dados de alfa y para dataset de un $n=20$. El valor crítico para un alfa = 0,05 es 471. Debido a que W_s excede el valor crítico, entonces la hipótesis nula es rechazada. Así, la concentraciones del sitio son estadísticamente distinguibles desde los valores background, a un intervalo de confianza del 95%.

TABLA 4.7: Ejemplos de valores críticos del estadístico de prueba para el test Wilcoxon (*Guidance for Comparing Background and Chemical Concentrations in Soil for CERCLA Sites, EPA*).

a	Valor crítico
0,20	442
0,15	449
0,10	458
0,05	471
0,025	482
0,010	495
0,005	504
0,001	521

4.6 Mejoramiento del modelo conceptual preliminar del SPPC

De acuerdo a las características de la metodología propuesta para la medición y establecimiento de valores background en suelos, se estima que los siguientes aspectos pueden ser relevantes en cuanto al apoyo al mejoramiento continuo del procedimiento de Modelo Conceptual de Sitio, descrito en capítulos anteriores.

- Descripción de las condiciones del suelo**
A través de la base de datos obtenida para la determinación de los valores background se puede establecer la información suficiente como para describir ampliamente el estado fundamental de los suelos, en particular pudiendo realizarse una diferenciación en cuanto a parámetros como sustratos o tipo de uso.
- Evaluación de la contaminación del suelo**
Los valores background de suelos locales y regionales pueden ser considerados para evaluaciones de casos concretos, en particular para discernir si la concentración registrada de la superficie en evaluación ejerce un efecto en su entorno, y si el contenido de contaminantes de la superficie evaluada puede ser fuente de contaminación de las aguas subterráneas u otras matrices ambientales.

- **Derivación de criterios de evaluación**

En algunos casos, los niveles background pueden servir de orientación para la derivación de criterios de evaluación de riesgo. En particular, para la determinación de los valores de concentración mínimos de sustancias en particular que deben ser fijados dentro de un programa de remediación.

- **Calidad de suelos**

Los valores background juegan un papel importante en la derivación científica de los límites de precaución a establecerse en las normas de protección de suelos, fijando así los estándares de calidad de acuerdo a los tipos de suelos evaluados.

- **Obtención de valores máximos y mínimos de exposición (concentración de contaminación, dosis, frecuencia)**

Al establecerse dentro de la evaluación de riesgos a la salud humana, los valores background pueden entregar información relevante a la hora de establecer los valores mínimos a los cuales debe apuntarse en un programa de remediación.

- **Fines estadísticos**

Como parte de la vigilancia ambiental, se hace perentoria la necesidad de un monitoreo permanente de la calidad del suelo y la notificación de las declaraciones ambientales desde donde puedan ser recogidas estadísticas sobre la calidad del suelo. Las metodologías establecidas para el establecimiento de niveles background pueden hacer una contribución al respecto pues en sí contienen una síntesis del/ de los análisis efectuados al respecto en las distintas zonas identificadas.

La Figura 4.7 identifica además las fases del proceso de establecimiento del modelo conceptual del sitio que pueden ser apoyadas por los aspectos anteriormente señalados.

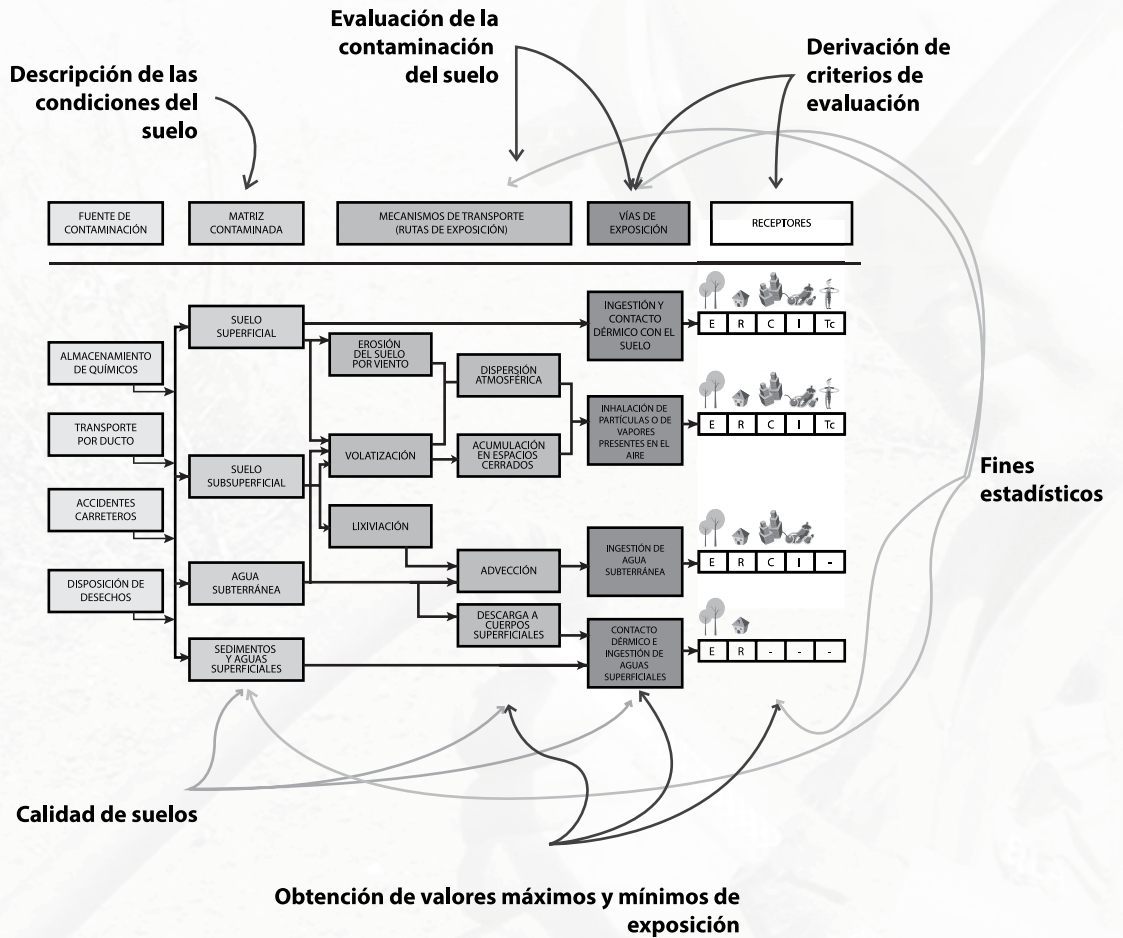


Figura 4.7: Identificación de los aspectos de la metodología de valores background de suelos que potencialmente apoyan el mejoramiento continuo del modelo conceptual de sitios.

5 PROTOCOLOS DE ANÁLISIS QUÍMICO PARA ZONAS BACKGROUND Y SUELOS/SITIOS CON POTENCIAL PRESENCIA DE CONTAMINANTES

5.1 Zonas background

Existen varios métodos de análisis químicos para los diferentes contaminantes del suelo. Sin embargo, para las zonas background se recomienda utilizar métodos: a) en los que el procedimiento de extracción permita recuperar la mayor cantidad posible de contaminante y b) en los que el método de análisis permita registrar bajas concentraciones o que tengan límites de detección más bajos.

La limitación de los métodos tanto de extracción como de análisis se debe a que se asume que los niveles “naturales” de contaminantes son más bajos en estas zonas. A continuación se sugieren algunas técnicas de análisis de contaminantes (especialmente metales), para zonas background.

Tabla 5.1: Métodos para el análisis químico para zonas background.

Parámetro	Técnica de análisis	Nivel de sensibilidad del método	Métodos sugeridos
Metales			
Mercurio (Hg)	Mercuriómetro	ng kg ⁻¹	Método EPA 7473
	Absorción atómica con vapor frío	µg kg ⁻¹	Método EPA 7471B
Arsénico (As)	Digestión Ácida	ng kg ⁻¹	Métodos EPA 3050B y 3052
	Cuantificación por EAA Electrotérmica (Horno de grafito)		Método EPA 7060 A
Cromo (VI)	Digestión alcalina	µg kg ⁻¹	Método EPA 3060
	Cuantificación por ICP (Inductively Coupled Plasma)		Método EPA 6010 C
Cobre (Cu), Cromo (Cr), Hierro (Fe), Níquel (Ni), Zinc (Zn), Cadmio (Cd), Plomo (Pb), Manganeseo (Mn)	Digestión ácida	µg kg ⁻¹	Métodos EPA 3050B y 3052
	Cuantificación por ICP		Método EPA 6010 C
	Cuantificación por EAA Electrotérmica		Método EPA 7060

Parámetros complementarios			
CIC	Extracción en acetato de amonio y EAA	mg kg ⁻¹	Método 4.1 Métodos de análisis recomendados para los suelos de Chile. INIA
Fosfato (Fósforo Disponible)	Extracción con bicarbonato de sodio y cuantificación por EAM	mg kg ⁻¹	NCh 2058.1999
Materia orgánica	Combustión Húmeda Pérdida de peso por calcinación	%	Método 7.1 y 7.2 Métodos de análisis recomendados para los suelos de Chile. INIA
pH	pH por suspensión y determinación potenciométrica	-	Método EPA 9045C

Ejemplos de Protocolos de análisis químicos para zonas background

ANÁLISIS DE MERCURIO

Método Referenciado a:

- Método EPA 7471 B
- Método EPA 3050 y 3052 B
- NCh426/2. 1997. Agua grado reactivo para análisis - Especificaciones - Parte 2: Análisis fisicoquímico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales. Instituto Nacional de Normalización, Santiago, Chile, 6 p.

Principio y alcance

- La muestra seca y molida de suelo, se digiere con ácido nítrico clorhídrico y se oxida con permanganato de potasio y persulfato de potasio. Los iones de mercurio se reducen con cloruro estanoso a mercurio elemental gaseoso volátil. Luego por medio de un sistema FIAS se introduce el vapor de mercurio y se lee en un espectrofotómetro de absorción atómica.

Reactivos

1. HCl P.A Concentrado.
2. HNO₃ P.A.

3. Solución de permanganato de potasio, KMnO_4 , 5%. Disolver 5 g de KMnO_4 en agua y diluir a 100 L.
4. Solución de cloruro de sodio e hidroxilamina.
 - Disolver 120 g de NaCl y 120 g de sulfato de hidroxilamina $(\text{NH}_2\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ en agua y diluir a 1 L, o
 - Disolver 120 g de NaCl y 100 g de cloruro de hidroxilamina $(\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl})$ en agua y diluir a 1 L.
5. Solución de ión estanoso, Sn^{+2} .
 - Disolver 10 g de cloruro estanoso, $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en agua que contiene 5 mL de ácido clorhídrico 30% (3.1) y diluir a 100 mL con agua, o
 - Disolver 10 g de sulfato estanoso, SnSO_4 , en agua que contiene 2 mL de ácido sulfúrico 96% (3.5) y diluir a 100 mL con agua.

Estas soluciones se descomponen con el tiempo. Si se forma una suspensión, agitar continuamente durante el uso.

6. Estándar comercial de mercurio 1000mg/L o preparado a partir de cloruro de mercurio en ácido nítrico
7. Agua grado reactivo según norma NCh426/2. 1997

Equipos y materiales especiales

- Espectrofotómetro de absorción atómica
- Sistema FIAS.
- Lámpara EDL para mercurio
- Celda de absorción de vidrio o plástico con ventanas de cuarzo
- Baño de agua

Procedimiento

1. Pesar 0,2 g de muestra seca y tamizada en matraces o frascos de reacción y agregar agua hasta completar un volumen de 10 mL, o utilizar 10 ml de digerido obtenido según método EPA 3050B o 3052.
2. Agregar 5 mL de agua regia
3. Calentar en un baño de agua por 2 min a 95°C. Enfriar.
4. Agregar 50 mL de agua.
5. Agregar 15 mL de solución de permanganato de potasio. Mezclar.
6. Calentar en el baño de agua durante 30 min a 95°C. Enfriar.
7. Agregar 6 mL de solución de cloruro de sodio e hidroxilamina
8. Agregar 50 mL de agua.
9. Ajustar las condiciones del espectrofotómetro y las del equipo FIAS según las especificaciones del fabricante.
10. Agregar 5 mL de solución de ión estanoso y leer inmediatamente a 253,7 nm con una lámpara EDL para mercurio.
11. Paralelamente leer un blanco y una serie de estándares de mercurio en las mismas condiciones de las muestras.

ANÁLISIS DE ARSENICO

Método Referenciado a:

- ▶ Método EPA 7060 A
- ▶ Método EPA 3050 y 3052 B
- ▶ NCh426/2. 1997. Agua grado reactivo para análisis - Especificaciones - Parte 2: Análisis fisicoquímico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales. Instituto Nacional de Normalización, Santiago, Chile, 6 p.

Principio y alcance

La muestra se coloca en un tubo o naveta de grafito, se introduce en un horno y se calienta en etapas hasta la atomización del elemento a determinar. El vapor atómico producido absorbe la radiación monocromática emitida por una fuente y un detector fotoeléctrico mide la intensidad de la radiación emitida.

Reactivos

1. HNO_3 P.A
2. Modificadores de matriz:
 - Solución de nitrato de níquel, 1% en Ni: Disolver 4,96 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua y diluir a 100 mL.
 - Solución de nitrato de magnesio, 1% en Mg: Disolver 10,5 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua y diluir a 100 mL.
 - Solución de nitrato de paladio, 0,4% en Pd: Disolver 8,89 g de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en agua y diluir a 1 L.
 - Ácido fosfórico 10%: Agregar 10 mL de ácido fosfórico concentrado a agua y diluir a 100 mL.
 - Solución de ácido cítrico, 4%: Disolver 40 g de ácido cítrico en agua y diluir a 1 L.
3. Solución estándar comercial de arsénico.
4. Agua grado reactivo según NCh426/2. 1997

Equipos y materiales especiales

1. Espectrofotómetro de absorción atómica acoplado a Horno de grafito
2. Sistema FIAS para lecturas por reducción con borohidruro.
3. Tubos de grafito aptos para el horno utilizado.

Procedimiento

1. Utilizar los digeridos obtenidos con método 3050B o 3052.
2. Calibrar el equipo con una serie de estándares de arsénico según las instrucciones y sugerencias del fabricante del equipo. Si la determinación de la muestra requiere de modificadores de matriz

- estos se deben agregar en igual volumen y concentración a los estándares.
3. Inyectar en el tubo de grafito una alícuota de la muestra atacada precedida de un blanco y leer con el programa seleccionado previamente para la curva de calibración.
 4. Si se requiere agregar modificadores de matriz según las concentraciones especificadas en la tabla al final de este método.
 5. Limpiar a intervalos de muestras utilizando blanco para evitar efectos memoria y contaminaciones cruzadas.
 6. En caso de requerir mayor sensibilidad la muestra puede ser reducida según por método EPA 7062 y luego inyectada en el horno de grafito utilizando la conexión por un equipo FIAS.

Potenciales modificadores de matriz para análisis de absorción atómica por horno de grafito

Modificador	Análisis para los cuales el modificador puede ser útil
Pd (500 mg/L) + Mg(NO ₃) ₂ (100 mg/L)	Ag, As, Au, Bi, Cu, Ge, Mn, Hg, In, Sb, Se, Sn, Ti, Tl
Pd (500-2000 mg/L) + ácido cítrico (1-2%)	Ag, As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb
Mg(NO ₃) ₂ (500 mg/L)	Be, Co, Cr, Fe, Mn, V
Pd (100-500 mg/L)	As, Ga, Ge, Sn
Ni (50 mg/L)	As, Se, Sb
PO ₄ ⁻³ (2%) + Mg(NO ₃) ₂ (100 mg/L)	Cd, Pb

Se asume el uso de 10µl de modificador por cada 10µl de muestra

5.2 Suelos/sitios con potencial presencia de contaminantes

Considerando que existe una potencial contaminación de los suelos, los análisis químicos podrían tener un nivel de sensibilidad menor que los análisis de suelos de zonas background. A continuación se sugieren algunas técnicas de análisis de contaminantes (especialmente metales), para zonas con potencial presencia de contaminantes.

Tabla 5.2: Métodos para el análisis químico para Suelos/sitios con potencial presencia de contaminantes

Parámetro	Técnica de análisis	Nivel de sensibilidad del método	Métodos sugeridos
Metales			
Mercurio (Hg)	Absorción atómica con vapor frío	$\mu\text{g kg}^{-1}$	Método EPA 7473
Arsénico (As)	Reducción con Borohidruro y absorción atómica	$\mu\text{g kg}^{-1}$	Método EPA 7062
Cobre (Cu), Cromo (Cr), Hierro (Fe), Níquel (Ni), Zinc (Zn), Cadmio (Cd), Plomo (Pb), Manganeseo (Mn)	En terreno: Espectrometría de fluorescencia de rayos X En laboratorio: Espectrofotometría de Absorción Atómica llama (EAA-Llama)	mg kg^{-1}	Método EPA 6200 Método EPA 7000B 3111 B Standard Methods for the examination of Water and Wastewater, 21th Edition
Análisis de peligrosidad			
TCLP (Toxicity Characteristics Leaching Procedure)	Lixiviación de inorgánicos	mg kg^{-1}	EPA 1311 (<i>diseñado para determinar la movilidad de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en líquidos, sólidos y residuos</i>)
SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure)	Lixiviación de inorgánicos	mg kg^{-1}	EPA 1312 (<i>diseñado para determinar la movilidad de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en el suelo</i>)

5.3 Protocolo general de análisis químicos

5.3.1 Preparación de muestra seca al aire < 2mm

Método Referenciado a:

- ▶ “Métodos de Análisis Recomendados para los suelos de Chile, Revisión 2006”, Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA), Sadzawka, A.; Carrasco, M^a.; Grez, R.; Mora, M^aL.; Flores, H.; Neaman, A.

Principio y Alcance

El objetivo de la preparación es homogenizar la muestra de suelo para ser usada en los análisis químicos y físicos. Estos análisis generalmente se determinan en la fracción fina de suelo (< 2 mm) del suelo, que se haya secado a una temperatura no superior a 40° C, hasta masa constante, constituyendo lo que se denomina “suelo seco al aire”. Las ventajas de usar suelo seco al aire consisten en que generalmente posee un contenido de humedad óptimo para manipularlo y procesarlo, la masa de suelo seco al aire permanece relativamente constante y la actividad biológica es baja durante el almacenaje.

El secado de la muestra en una estufa a 40°C es preferible al secado a temperatura ambiente porque el aumento en la velocidad de secado limita los cambios debidos a la actividad microbiológica.

El procedimiento es aplicable a todos los tipos de suelos, excepto si un método analítico establece que debe adoptarse otro procedimiento de preparación de la muestra.

Equipos y Materiales especiales

- Martillo de madera o de otra superficie suave.
- Bandejas.
- Láminas de plástico.
- Estufa con circulación de aire capaz de mantener una temperatura de 40°C ± 2°C (no indispensable).
- Tamiz de acero inoxidable o de otro material inerte, de orificios de 2 mm.
- Mortero y pistilo de porcelana.
- Bolsas o frascos de plásticos con tapa para almacenar las muestras.
- Mortero y pistilo de ágata.
- Tamiz de acero inoxidable o de otro material inerte, de orificios de 0,5 mm o de otro tamaño especificado en el método de análisis.

Procedimiento

1. Para homogenizar la muestra de terreno, disgregar los terrones manualmente o mediante

presión con un martillo de madera, eliminando los residuos vegetales de mayor tamaño, tales como raíces gruesas y mezclar bien.

2. Separar una fracción de al menos 500 g de la muestra de terreno, esparcirla sobre una bandeja cubierta con una lámina de plástico. El espesor de la capa de muestra no debe ser superior a 15 mm.
3. Secar la muestra ya sea al aire, dejando la bandeja en un ambiente ventilado libre de contaminación, o bien en estufa a una temperatura no superior a 40°C hasta que la pérdida de masa no sea mayor del 5% en 24 hrs.
4. Una vez seca, tamizar la muestra a través del tamiz de 2 mm. Los terrones que no pasan por el tamiz se desintegran (no se muelen) en el mortero y se tamiza nuevamente. Los fragmentos o piedras que permanecen en el tamiz se eliminan, a menos que se requiera conocer el porcentaje de grava.
5. La muestra de fracción < 2 mm se homogeniza nuevamente y se almacena en una bolsa o frasco plástico y constituye la muestra de suelo seco al aire que se somete a los procedimientos analíticos usuales y que permanece como contramuestra.

(Si la cantidad de muestra es excesiva para almacenarla, obtener una submuestra mediante el sistema de cuarteo. Esto es, esparcir la muestra formando una capa delgada, dividirla en cuatro porciones iguales, combinar dos de las cuatro porciones diagonales, descartando las otras dos. Repetir este procedimiento hasta obtener la cantidad deseada de muestra de suelo).

6. En algunos análisis se recomienda el uso de material < 0,5 mm. Para este propósito, moler en un mortero de ágata alrededor de 5 a 10 g de muestra < 2 mm y pasarla totalmente a través de un tamiz de 0,5 mm o de otro tamaño especificado en el método de análisis.

Para la determinación de algunos parámetros basados en extracciones químicas, no se debe moler más allá de 2 mm debido a que aumenta la superficie específica y, por lo tanto, la reactividad de la muestra.

5.3.2 *Análisis de Humedad por pérdida de masa a 105°C.*

Método Referenciado a:

- “Métodos de Análisis Recomendados para los suelos de Chile, Revisión 2006”, Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA), Sadzawka, A.; Carrasco, M^aA.; Grez, R.; Mora, M^aL.; Flores, H.; Neaman, A.

Principio y Alcance

- La muestra de suelo se seca a una temperatura de 105°C ± 5°C hasta masa constante. La diferencia en la masa de suelo antes y después del secado se usa para calcular el contenido de agua.
(Se asume que la pérdida de masa de suelo a 105°C es agua; sin embargo, en algunos suelos, una parte de la materia orgánica se descompone a esa temperatura y en otros, algunos minerales, como el yeso, pierden agua de cristalización).
- El contenido de agua permite calcular el factor de corrección por humedad (Fh), el cual se usa tanto para corregir los resultados de análisis que dependen de la masa, a una base común de suelo seco a 105°C, como para calcular la masa de muestra seca al aire que es equivalente

- a una masa requerida de suelo seco a 105°C o viceversa.
- Este método es aplicable a todos los suelos.

Equipos y Materiales especiales.

- Estufa para secado, de preferencia con ventilación forzada de aire, capaz de mantener una temperatura de 105°C ± 5°C.
- Recipientes de metal o vidrio con tapa hermética, capacidad de 25 a 100 ml.
- Desecador con un agente secante activo.
- Balanza de precisión con una exactitud de 0,01 g.

Procedimiento

1. Pesar 10-20 g de suelo (exactitud 0,01 g) en un recipiente con tapa limpio, seco y pre-pesado.
2. Colocar en la estufa y secar destapado a 105°C ± 5°C hasta masa constante.
(Se entiende por masa constante a la masa alcanzada cuando, durante el proceso de secado, la diferencia entre dos pesadas sucesivas de la muestra fría, con un intervalo de 4 horas entre ellas, no excede del 0,1% de la última masa determinada. Para la mayoría de los suelos, 16 a 24 horas son suficientes para alcanzar una masa constante).
3. Retirar de la estufa, tapar y enfriar en desecador por al menos 45 min.
4. Sacar del desecador y pesar inmediatamente con una exactitud de 0,01 g. (Puede usarse el suelo seco residual para determinar la materia orgánica por pérdida por calcinación).

Cálculos

Calcular el contenido de agua del suelo según:

$$Agua(\%) = \frac{a-b}{b-c} \cdot 100$$

Donde:

- a = Masa en g del suelo al aire + recipiente
- b = Masa en g del suelo seco a 105°C + recipiente
- c = Masa en g del recipiente

Debido a que el cálculo está en base al suelo seco a 105°C, el contenido de agua puede ser mayor de 100%.

Calcular el factor de corrección por humedad (Fh) según

$$Fh = \frac{100+agua(\%)}{100}$$

Para expresar en base suelo seco a 105°C, los resultados de los análisis que dependen de la masa y que se calcularon en base a suelo seco al aire, se deben multiplicar por Fh.

Si se requiere, calcular la masa de suelo seco al aire equivalente a una masa de suelo seco a 105°C según:

$$\text{Masa de suelo seco al aire} = \text{masa de suelo seco a } 105^{\circ}\text{C} * Fh$$

Con el objeto de poder comparar los resultados entre los análisis de suelos en algunas técnicas de extracción, es necesario pesar exactamente la cantidad de muestra recomendada por la técnica. Ello se logra cuando la pesada se corrige en forma previa al análisis, haciendo reaccionar la masa de suelo seco al aire equivalente a su masa seca a 105°C. De esta manera se asegura que en todos los casos, aun cuando las muestras pudiesen tener distinto grado de agua residual, la relación suelo: solución se mantiene, tanto entre los distintos suelos de una misma serie, como entre diferentes series.

Ejemplo: se requiere pesar el equivalente a 5,00 g de suelo seco a 105°C de una muestra que posee un Fh de 1,15. La cantidad a pesar sería de $5,00 * 1,15 = 5,75$ g.

Dado que esto obliga a conocer el Fh antes de pesar las cantidades requeridas en las distintas técnicas y luego corregir cada pesada, los laboratorios dedicados a análisis de rutina y que procesan muchas muestras al día verían disminuida su capacidad de trabajo. Esto puede obviarse pesando directamente el suelo seco al aire, cuando este haya alcanzado un contenido de agua residual inferior al 5 %, determinada en muestras representativas de la partida que el personal calificado haya estimado que cumple con el requisito. Si el contenido de agua residual no es inferior a este valor, las muestras deben secarse por un periodo adicional, ya sea al aire o en estufa con circulación forzada de aire, a no más de $40^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$.

Si se requiere, calcular la masa de suelo seco a 105°C equivalente a una masa de suelo seco al aire calcular según:

$$\text{masa de suelo seco a } 105^{\circ}\text{C} = \frac{\text{masa de suelo seco al aire}}{Fh}$$

5.3.3 pH por suspensión y determinación Potenciométrica

Método Referenciado a:

- AOAC. 1995. Official methods of analysis of AOAC international. 16ª Ed. Volume I. Method 973.04. AOAC International, Virginia, USA.
- EPA (United States Environmental Protection Agency). 1995. Methods for evaluating solid wastes. Physical/chemical methods. Method 9045C. Soil and waste pH. SW-846 on line, USA, 5 p.
- NCh426/2. 1997. Agua grado reactivo para análisis - Especificaciones - Parte 2: Análisis fisicoquímico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales. Instituto Nacional de Normalización, Santiago, Chile, 6 p.

Principio y alcance

- Se prepara una suspensión de suelo con agua o con solución de cloruro de potasio 1 mol/L o con solución de 1: 2,5, y en el sobrenadante se determina el valor del pH-H₂O, pH-KCl o pH-CaCl₂ con un medidor de pH.

Nota: Para la Taxonomía de suelos, el pH-H₂O se determina en una suspensión de proporción suelo: solución de 1: 1 y los pH-KCl o pH-CaCl₂ en suspensiones 1:2.

- Este método es aplicable a todos los tipos de suelos.

Equipos y materiales especiales

- Agitador
- Medidor de pH con ajuste de pendiente y control de temperatura
- Electrodo de vidrio y de referencia o electrodo combinado
- Termómetro
- Recipientes de vidrio o plástico de la menos 100 ml de capacidad

Reactivos

Durante el análisis, usar solamente reactivos de grado analítico reconocido y agua de clase 2 según la NCh 426/2 (CE ≤ 0,5 mS/m a 25°C) y con un pH > 5,6.

- Solución de cloruro de calcio, CaCl₂, 0,01 mol/L: Disolver 1,47 g de cloruro de calcio dihidrato, CaCl₂*2H₂O, en agua y diluir a 1000 ml.
- Solución de cloruro de potasio, KCl, 1 mol/L: Disolver 74,5 g de cloruro de potasio, KCl, en agua y diluir a 1000 ml.
- Soluciones tampones de pH 4,0, 7,0 y 10.0 (o similares). Disponibles en el comercio.

Procedimiento

1. Pesar 20 g (exactitud 1 g) de muestra seca al aire y < 2mm en un recipiente
- Nota 1:** En los suelos orgánicos (carbono orgánico ≥ 20 %) pesar 3 g (exactitud 0,1 g) de muestra.
2. Agregar 50 ml de agua, o de solución de CaCl₂ 0,01 mol/L, o de solución de KCl 1 mol/L, cuya temperatura debe estar entre 20°C y 25°C.
 3. Agitar vigorosamente la suspensión durante 5 min usando el agitador y dejar reposar al menos 2 h pero no más de 24h.
 4. Alternativa: Agitar en forma manual, y periódicamente durante 2 h, con la ayuda de una varilla de vidrio o plástico.
 5. Calibrar el medidor de pH siguiendo las instrucciones del fabricante y usando soluciones tampones, la de pH 7,00 y una de las siguientes: pH 4,00 o pH 9,22, dependiendo del rango de pH de las muestras.
 6. Si los electrodos no cuentan con termocompensador, medir la temperatura de la suspensión y cuidar que no difiera en más de 1°C de la temperatura de las soluciones tampones que deben

estar a una temperatura de 20°C a 25°C.

7. Agitar la suspensión e inmediatamente introducir los electrodos.
8. Leer el pH una vez estabilizada la lectura y anotar el valor con dos decimales.

Nota 2: La lectura puede considerarse estable cuando el pH medido en un periodo de 5s varía en no más de 0,02 unidades. El tiempo requerido para la estabilización generalmente es de 1 min o menos, pero puede depender de numerosos factores, incluyendo:

- El valor del pH (en suelos alcalinos es más fácil alcanzar la estabilización de la lectura del pH);
- La calidad y antigüedad del electrodo de vidrio;
- Las diferencias de pH entre las muestras de una serie;
- La mezcla mecánica de la suspensión antes de la medición de pH puede ayudar a lograr lecturas estables en un menor tiempo.
- El tipo de solución, la estabilización de la lectura se alcanza más rápidamente en soluciones de CaCl₂ o de KCl que en agua.

Nota 3: En las muestras con alto contenido de materia orgánica y/o arcilla puede ocurrir el efecto de suspensión. En los suelos calcáreos la suspensión puede adsorber dióxido de carbono. En estas circunstancias y en los suelos con bajos contenidos de sales solubles es difícil alcanzar un pH estable.

5.3.4 Conductividad por extracto de saturación y determinación y por conductivimetría (Suelos Salinos pH >6.5)

Método Referenciado a:

- ▶ Gartley, K.L. Recommended soluble salts tests. Chapter 10. In: Horton, M.L. (Ed.) Recommended soil testing procedures for the northeastern United States. 2nd Edition. Northeastern Regional
- ▶ ISO 11265. 1994. Soil quality – Determination of the specific electrical conductivity. International Organization for Standardization, Genève, Switzerland. 4 p.
- ▶ NCh426/2. 1997. Agua grado reactivo para análisis - Especificaciones - Parte 2: Análisis fisicoquímico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales. Instituto Nacional de Normalización, Santiago, Chile, 6 p.
- ▶ Sadzawka R., A, M.A. Carrasco R., R. Grez Z., M.L. Mora G., H. Flores P. y A. Neaman. 2006.
- ▶ Métodos de análisis de suelos recomendados para los suelos de Chile. Revisión 2006. Instituto de Investigaciones Agropecuarias, Serie Actas INIA N°34, Santiago, Chile, 164 p.

Principio y alcance

- Se prepara una pasta de suelo saturada con agua, se filtra al vacío y en el extracto se determina la conductividad eléctrica. Este método proporciona la medida más representativa del total de sales solubles del suelo debido a que se relaciona estrechamente con los contenidos de agua del suelo bajo condiciones de campo.
- Este método es aplicable a todo tipo de suelos.

Equipos y materiales especiales.

- Bomba de vacío conectada a un conjunto de envases para vacío con embudos Büchner.
- Discos de papel filtro de tamaño de poro $\leq 3 \mu\text{m}$.
- Conductivímetro de exactitud de al menos $0,01 \text{ dS/m}$ ($10 \mu\text{S/cm}$) y equipado con corrección automática de temperatura y control constante de la celda.
- Estufa para secado con ventilación forzada de aire y capaz de mantener una temperatura de $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ (opcional)

Reactivos

Durante el análisis, usar solamente reactivos de grado analítico reconocido y agua de clase 1 según NCh 426/2 ($\text{CE} \leq 0,2 \text{ mS/m}$ a 25°C) y con un $\text{pH} > 5,6$.

- Solución de KCl $0,1 \text{ mol/L}$: Disolver $7,456 \text{ g}$ de cloruro de potasio, KCl secado a 105°C durante 24 horas, en agua en un matraz aforado de 1000 ml y enrasar con agua.
- La conductividad eléctrica específica de esta solución es de $12,9 \text{ dS/m}$ ($12,9 \text{ mS/cm}$) a 25°C .
- Solución de KCl $0,02 \text{ mol/L}$: Diluir 20 ml de la solución de KCl $0,1 \text{ mol/L}$ a 100 ml con agua.
- La conductividad eléctrica específica de esta solución es de $2,77 \text{ dS/m}$ ($2,11 \text{ mS/cm}$) a 25°C .
- Solución de KCl $0,01 \text{ mol/L}$: Diluir 10 ml de la solución de KCl $0,1 \text{ mol/L}$ a 100 ml con agua.
- La conductividad eléctrica específica de esta solución es de $1,41 \text{ dS/m}$ ($1,41 \text{ mS/cm}$) a 25°C .

Nota 1: Las soluciones de KCl deben almacenarse herméticamente en envases que no liberen cationes en cantidad suficiente como para alterar la conductividad eléctrica de las soluciones (por ejemplo envases de plástico).

Nota 2: Pueden usarse soluciones estándares de conductividad eléctrica disponible en el comercio.

- Solución de hexametáfosfato de sodio, 1000 mg/L de PO_3 (optativo): Disolver $1,29 \text{ g}$ de hexametáfosfato de sodio (NaPO_3)₆, en agua y diluir a 1000 ml .

Procedimiento

Preparación de la pasta saturada.

1. Colocar entre 100 y 400 g de suelo en un vaso plástico con tapa. Incluir 2 envases con 50 ml de agua como blancos.

Nota 3: Mientras mayor es el contenido de arcilla del suelo menor es la cantidad de muestra necesaria.

2. Agregar agua suficiente para saturar la muestra.
3. Revolver suavemente con una espátula y agregar agua o suelo hasta alcanzar el punto de saturación.

Los criterios para este punto son:

- Cuando se golpea al vaso contra el mesón no debe acumularse agua en la superficie.
- La pasta brilla por reflejo de la luz
- La pasta fluye lentamente cuando el vaso se inclina
- La pasta se desliza libre y limpiamente de la espátula (excepto en los suelos con alto contenido de arcilla)

Nota 4: Evitar el exceso de agitación, especialmente en los suelos arcillosos, porque la incorporación de aire

dificulta la visualización del punto de saturación.

4. Tapar el vaso y dejar reposar durante la noche.
5. Al día siguiente, chequear el punto de saturación de la pasta y ajustar las condiciones agregando agua o suelo si es necesario.

Saturación de agua.

1. Pesar 20-40 g (exactitud 001 g) de pasta saturada en un recipiente pre-pesado.
2. Secar a 105°C durante una noche, enfriar en desecador y pesar con una exactitud de 0,01 g.
3. Calcular el porcentaje de saturación de agua (PSA) según:

$$\frac{PSA(\%)}{a-b}$$

Donde:

a = masa en g de la pasta saturada + recipiente

b = masa en g de la pasta seca a 105°C + recipiente

c = masa en g del recipiente

Nota 5: Debido a que el cálculo esta en base al suelo seco a 105°C, el PSA puede ser mayor de 100%.

Obtención del extracto de saturación:

1. Transferir la pasta a un embudo Büchner provisto de un disco de papel filtro.
2. Aplicar vacío y colectar el filtrado. Si el filtrado inicial sale turbio, devolverlo al embudo.

Medición de la conductividad eléctrica del extracto de saturación:

1. Medir la conductividad eléctrica de los filtrados corregida a 25°C. Anotar los resultados en decisiemens por metro, dS/m.

5.3.5 Conductividad en Extracto 1:5 y Determinación por Conductivimetria

Principio y alcances

- La muestra de suelo se extrae con agua a 20°C ± 1°C en una relación suelo: agua de 1:5 para disolver los electrolitos. En el extracto filtrado se mide la conductividad eléctrica (CE) corregida a 25°C.
- Este método es aplicable a todo tipo de suelos. Sin embargo, debido a las complejas reacciones de intercambio, de separación de pares iónicos y de disolución que ocurren en el suelo cuando aumenta la dilución, este método solamente es útil con fines de comparación en el mismo tipo de suelos.

Equipos y materiales especiales

- Envases de plástico de base cuadrada, de 150 ml.
- Agitador reciproco con ajuste de temperatura a 20°C ± 1°C y lo suficientemente vigoroso como para mantener la suspensión. (Una velocidad de 180 golpes por minuto con una distancia de recorrido de 5 cm es adecuada).

- Conductivímetro de exactitud de al menos 0,01 dS/m (mS/cm) y equipado con corrección automática de temperatura y control constante de la celda.

Reactivos

Durante el análisis, usar solamente reactivos de grado analítico reconocido y agua de clase 1 según la NCh 426/2 ($CE \leq 0,2$ mS/m a 25°C) y con un pH > 5,6.

- Solución de KCl 0,1 mol/L: Disolver 7,456 g de cloruro de potasio, KCl, secado a 105°C durante 24 horas, en agua en un matraz aforado de 1000 ml y enrasar con agua. La conductividad eléctrica específica de esta solución es de 12,9 dS/m (12,9 mS/cm) a 25°C.
- Solución de KCl 0,02 mol/L: Diluir 20 ml de la solución de KCl 0,1 mol/L a 100 ml con agua. La conductividad eléctrica específica de esta solución es de 2,77 dS/m (2,11 mS/cm) a 25°C.
- Solución de KCl 0,01 mol/L: Diluir 10 ml de la solución de KCl 0,1 mol/L a 100 ml con agua. La conductividad eléctrica específica de esta solución es de 1,41 dS/m (1,41 mS/cm) a 25°C.

Nota 1: Las soluciones de KCl deben almacenarse herméticamente en envases que no liberen cationes en cantidad suficiente como para alterar la conductividad eléctrica de las soluciones (por ejemplo envases de plástico).

Nota 2: Pueden usarse soluciones estándares de conductividad eléctrica disponible en el comercio.

Procedimiento

Extracción

1. Pesar $20,0 \pm 0,1$ g de suelo seco al aire (con 5% de agua residual) o el equivalente de $20,0 \pm 0,1$ g de suelo seco a 105°C, en un frasco plástico de 150 ml. Incluir dos blancos.
2. Agregar 100 ml de agua de $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$.
3. Colocar el frasco en posición horizontal en el agitador y agitar durante 30 minutos a $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$.

Nota 3: La velocidad de la agitación debe ser solo la suficiente para producir y mantener la suspensión. Una agitación más vigorosa puede provocar una excesiva dispersión de la arcilla, dificultando la filtración posterior.

4. Filtrar por filtro de tamaño de poro de 8 μm .

Medición de la conductividad eléctrica del filtrado.

1. Medir la CE, corregida a 25°C, de los filtrados de la muestra y de los blancos. Anotar los resultados de decisiemens por metro, dS/m.

Nota 5: La conductividad eléctrica de los blancos no debe exceder de 0,01 dS/m (10mS/m). Si esto ocurre, repetir la extracción.

Nota 6: La conductividad eléctrica debe medirse en el extracto sin diluir.

5.3.6 *Análisis de Macroelementos con Extracción con solución de Acetato de Amonio 1 mol/L a pH 7,0 y Determinación por espectrometría de Absorción y emisión Atómica, con Lantano.*

Método Referenciado a:

- ▶ NCh426/2. 1997. Agua grado reactivo para análisis - Especificaciones - Parte 2: Análisis fisicoquímico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales. Instituto Nacional de Normalización, Santiago, Chile, 6 p.
- ▶ Wolf, A and Beegle, D 1995. Recommended soil test for macronutrients. Recommended soil testing procedures for the northeastern United States. 2 nd Edition. Northeastern regional publication N°493, USA.
- ▶ “Métodos de Análisis Recomendados para los suelos de Chile, Revisión 2006”, Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA), Sadzawka, A.; Carrasco, M^aA.; Grez, R.; Mora, M^aL.; Flores, H.; Neaman, A.

Principio y alcances

- La solución de acetato de amonio de 1 mol/L a pH 7,0 extrae del suelo los cationes solubles, intercambiables y provenientes de calcita, dolomita y yeso. En el extracto se determina, con llama de aire-acetileno, Ca y Mg por espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA).

Nota 1: Los átomos de Ca y Mg tienden a formar, en la llama de aire-acetileno, compuestos refractarios, especialmente con fosfato y aluminio, y los átomos de K y Na están sujetos a interferencias de ionización. Para minimizar estos problemas se le agrega Lantano como agente supresor.

La determinación de K y Na en el extracto también puede realizarse por espectrofotometría de absorción atómica.

Puede usarse espectrofotometría de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo (EEA-PAI) como un método alternativo para la determinación de Calcio, magnesio, potasio y sodio en el extracto.

- Este método es aplicable en todos los tipos de suelos. Solamente en suelos no calcáreos, no y esíferos y de baja salinidad ($CE < 0,5$ dS/m), se puede asumir que las cantidades de calcio, magnesio, potasio y sodio extraídas corresponden a las formas intercambiables.

Equipos y materiales especiales

- Envase de plástico de base cuadrada, de 150 ml.
- Agitador reciproco.
- Espectrofotómetro de absorción atómica (EAA) con lámparas de Ca y Mg.

Reactivos

Durante el análisis, usar solamente reactivos de grado analítico reconocido y agua de clase 1 según la NCh 426/2 ($CE \leq 0,2 \text{ mS/m } 25^\circ\text{C}$)

- Solución de acetato de amonio, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 1 mol/L a pH 7,0: Disolver 386 g de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ en alrededor de 3 L de agua y diluir a 5 L. Ajustar a pH 7,0 con ácido acético o amoniaco diluidos.
- Ácido clorhídrico, HCl.
- Solución de Lantano.
- Solución de lantano, 1,1 g/L de La: Diluir 110 ml de la solución de lantano de 10 g/L a 1000 ml con agua.
- Solución estándar de calcio, 1000 mg/L de Ca.
- Solución estándar de magnesio, 1000 mg/L de Mg. Disponible en el comercio.
- Solución estándar de potasio, 1000 mg/L de K.
- Solución estándar de sodio, 1000 mg/L de Na.
- Solución de estándares mezclados de Ca, Mg, K y Na.
- Serie de estándares mezclados de Ca, Mg, K y Na.

Nota 2: Si por las características del espectrofotómetro es necesario utilizar otros rangos de concentración para que las lecturas se sitúen en la zona de la linealidad, proceder a efectuar las diluciones que sean necesarias, siguiendo como referencia la técnica descrita.

Procedimiento

1. Pesar 5 g (exactitud 0,01 g) de muestra seca al aire y $< 2 \text{ mm}$ en un frasco plástico de 150 ml. Incluir dos blancos y una muestra de referencia por cada 20 muestras.
2. Agregar 50 ml de solución de acetato de amonio.
3. Agitar durante 30 min en un agitador recíproco a 180 golpes/min y a $20^\circ\text{-}25^\circ \text{ C}$.
4. Filtrar.
5. Mezclar 1 ml de filtrado y 9 ml de solución de La 1,1 mg/L.

Nota 3: Esta relación indica una dilución del filtrado de $1 \rightarrow 10$.

6. En un EAA con llama de aire acetileno y calibrado con la serie de estándares mezclados de Ca, K, Mg y Na leer la concentración de Ca y de Mg por absorción a 422, nm y 285,2 nm, respectivamente, la concentración de K y de Na por emisión a 766,5 nm y 589,0 nm, respectivamente.

5.3.7 Análisis de macroelementos en Extracto de Saturación y determinación por espectrometría de Absorción y emisión Atómica, con Lantano. (Suelos Salinos $\text{pH} > 6.5$)

Principio y alcances

- En el extracto de saturación obtenido por el método para conductividad eléctrica por extracto de saturación y determinación por conductivimetría, se determinan las concentraciones de Calcio, Magnesio, Potasio y Sodio por espectrofotometría de absorción y emisión atómica con llama de aire-acetileno.

Nota 1: Los átomos de Ca y Mg tienden a formar, en la llama de aire-acetileno, compuestos refractarios, especialmente con fosfato y aluminio y los átomos de K y Na están sujetos a interferencias de ionización. Para minimizar estos problemas se agrega lantano como agente supresor.

Puede usarse espectrometría de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo (EEA-PAI) como método alternativo para la determinación de Calcio, magnesio y sodio en el extracto de saturación.

- Este método es recomendable en suelos afectados por sales ($CE \geq 0,5$ dS/m).

Equipos y materiales especiales

- Espectrofotómetro de absorción atómica (EAA) con lámparas de Ca y Mg.

Reactivos

Durante el análisis, usar solamente reactivos de grado analítico reconocido y agua de clase 1 según la NCh 426/2 ($CE \leq 0,2$ mS/m a 25°C).

- Ácido Clorhídrico, HCl.
- Solución de Lantano, 10 g/L de La. Preparada a partir de Cloruro de Lantano Heptahidrato grado analítico.
- Solución de lantano, 2 g/L de La: Diluir 100 ml de la solución de lantano de 10 g/L a 500 ml con agua.
- Solución estándar de calcio, 1000 mg/L de Ca.
- Solución estándar de magnesio, 1000 mg/L de Mg.: Disponible en el comercio.
- Solución estándar de potasio, 1000 mg/L de K.
- Solución estándar de sodio, 1000 mg/L de Na.
- Solución de estándares mezclados de Ca, Mg.
- Serie de estándares mezclados de Ca, Mg, K y Na.

Nota 2: Si por las características del espectrofotómetro es necesario utilizar otros rangos de concentración para que las lecturas se sitúen en la zona de la linealidad, proceder a efectuar las diluciones que sean necesarias, siguiendo como referencia la técnica descrita.

Procedimiento

1. Mezclar 5 ml del extracto de saturación diluido 1 → 10 y 5 ml de solución de lantano, 2g/L de La.

Nota 3: La dilución final del extracto es, por lo tanto, 1 → 20.

2. En un EAA con llama de aire-acetileno y calibrado con la serie de estándares mezclados de Ca, Mg, K y Na, leer las concentraciones de Ca y Mg por absorción atómica a 422,7 nm y 285 nm, respectivamente, y las concentraciones de K y Na por emisión atómica a 766,5 nm y 589,0 nm, respectivamente.

Cálculos

- Calcular las concentraciones de Ca, Mg, Na y K solubles en el extracto de saturación, expresadas en mmol+/L según:

$$Ca \text{ (mmol+/L)} = (a-b)$$

$$Mg \text{ (mmol+/L)} = (a-b)*1,64$$

$$Na \text{ (mmol+/L)} = (a-b)*0,87$$

$$K \text{ (mmol+/L)} = (a-b)*0,51$$

Donde:

a = mg/L de Ca, Mg, Na o K en el extracto de saturación diluido 1 → 20

b = mg/L promedio de Ca, Mg, Na o K en los blancos diluidos 1 → 20

- Opcionalmente, calcular las concentraciones de Ca, Mg, Na, y K solubles en el extracto de saturación, expresadas en mg/L, según:

$$Ca, Mg, Na \text{ y } K \text{ (mg/L)} = (a-b)*20$$

Donde:

a = mg/L de Ca, Mg, Na o K en el extracto de saturación diluido 1 → 20

b = mg/L promedio de Ca, Mg, Na o K en los blancos diluidos 1 → 20

- Opcionalmente, calcular las concentraciones de Ca, Mg Na, y K solubles en el extracto de saturación, expresadas en cmol+/kg de suelo, según:

$$Ca, Mg, K, Na \text{ (cmol+/Kg)} = Ca, Mg, K, Na \text{ (mmol+/L)} * SA/1000$$

Donde:

Ca, Mg, Na, K (mmol+/L) = mmol+/L de Ca, Mg, Na o K en el extracto de saturación.

SA = Saturación de agua en %.

- Opcionalmente, calcular las concentraciones de Ca, Mg, K, y Na solubles en el extracto de saturación, expresadas en mg/kg de suelo, según:

$$Ca, Mg, K, Na \text{ (cmol+/Kg)} = Ca, Mg, K, Na \text{ (mmol+/L)} * SA/100$$

Donde:

Ca, Mg, Na, K (mmol+/L) = mmol+/L de Ca, Mg, Na o K en el extracto de saturación.

SA = Saturación de agua en %.

5.3.8 Análisis de Materia Orgánica y TOC por combustión Húmeda y Determinación Colorimétrica del Cromato Reducido.

Método Referenciado a:

- ▶ NCh426/2. 1997. Agua grado reactivo para análisis - Especificaciones - Parte 2: Análisis fisicoquímico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales. Instituto Nacional de Normalización, Santiago, Chile, 6 p.
- ▶ Metson, A.J, L.C Blakemore and D. A. Rhoades. Methods for the determination of soil organic carbon: a review, and application to New Zealand soils. New Zealand journal of science 22,205-228.
- ▶ Schulte, E.E. 1995. Recommended soil organic matter test.
- ▶ “Métodos de Análisis Recomendados para los suelos de Chile, Revisión 2006”, Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA), Sadzawka, A.; Carrasco, M^aA.; Grez, R.; Mora, M^aL.; Flores, H.; Neaman, A.

Principio y alcance.

- El método consiste en una combustión húmeda de la materia orgánica con una mezcla de dicromato ácido sulfúrico. Después de la reacción se mide colorimétricamente el cromato reducido.
- Este método es aplicable a todos los suelos minerales (carbono orgánico <20%).

Equipos y materiales especiales.

- Espectrofotómetro rango visible con cubetas de 10 mm de paso de luz.
- Plancha aislante.

Reactivos.

Durante el análisis, usar solamente reactivos de grado analítico reconocido y agua de clase 2 según NCh426/2 (CE ≤ 0,5 mS/m 25°C).

- H₂SO₄ 96% d = 1,84 Kg/L.
- *Solución de dicromato de sodio 0,5 mol/L*: Disolver 149 g de dicromato de sodio, Na₂Cr₂O₇*2H₂O, en agua y diluir a 1000 ml.

Nota 1: La solubilidad del dicromato de sodio dihidrato (1800 g/L a 20°C) es mayor que la del dicromato de potasio (120 g/L a 20°C), lo que permite aumentar la concentración de dicromato y, por lo tanto, aplicar el método en un mayor rango de concentraciones de carbono orgánico.

- *Solución estándar de sacarosa, 100 mg/L de C*: Disolver 238 g de sacarosa, C₁₂H₂₂O₁₁, en agua y diluir a 1000 ml.

- *Serie de estándares de sacarosa.*

A seis matraces aforados de 10 ml agregar:

- 0-10-20-30-40-50 ml de la solución estándar de sacarosa 100 mg/mL de C.
- Agua hasta enrasar

Esta serie de estándares contiene: 0-10-20-30-40-50 mg/ml de C.

Procedimiento

1. Pesar 1-2 g (exactitud 0,01 g) de suelo seco al aire en un matraz Erlenmeyer de 125-150 ml. Incluir 2 blancos (matraces sin muestra) y seis matraces con 1 ml de la serie de estándares de sacarosa.

Nota 2: Si el contenido de materia orgánica del suelo es mayor de 10% pesar 0,2 g (exactitud 0,001 g).

2. Agregar 10 ml de solución de dicromato de sodio 0,5 mol/L.
3. Agregar cuidadosamente y rápidamente 20 ml de ácido sulfúrico mientras se agita la suspensión para evitar puntos localizados de ebullición.
4. Agitar y dejar reposar sobre la plancha aislante bajo campana durante 30 min.
5. Agregar 70 ml de agua.
6. Mezclar y dejar reposar durante la noche.
7. Leer la absorbancia a 600 nm del sobrenadante claro, cuidando de no disturbar el sedimento del fondo del matraz.

Cálculos

- Dibujar una curva de calibración en los mg de carbono de la serie de estándares de sacarosa en el eje de las X y las absorbancias en el eje de las Y. Obtener la ecuación de regresión de mejor ajuste.

Nota 3: El coeficiente de regresión R_2 , debe ser $> 0,99$. De lo contrario, repetir las determinaciones.

- Calcular los contenidos de C en la muestra y en los blancos por resolución de la ecuación de regresión.
- Calcular la concentración de carbono en la muestra según:

- (i) En los suelos de pH $> 6,5$

$$\text{carbono orgánico(\%)} = \frac{a-b}{10 \times S}$$

Donde:

a = mg de C en la muestra

b = mg promedio de C en los blancos

S = masa en gramos de la muestra

(ii) En los suelos de $\text{pH} \leq 6,5$

$$\text{carbono orgánico(\%)} = \frac{a-b}{10 \times S} \times 1,16$$

Donde:

a = mg de C en la muestra

b = mg promedio de C en los blancos

S = masa en gramos de la muestra

1,16 = factor de relación con el método de titulación (Walkley y Black)

- Calcular la concentración de materia orgánica en la muestra según:

$$\text{Materia Orgánica (\%)} = \text{carbón orgánico(\%)} \times 1,724$$

Donde:

1,724 = factor estimado de conversión.

5.3.9 *Análisis de Azufre por Extracción con Solución de Dihidrogeno Fosfato de Calcio 0,01 mol/L y Determinación Turbidimétrica*

Método Referenciado a:

- ▶ NCh426/2. 1997. Agua grado reactivo para análisis - Especificaciones - Parte 2: Análisis fisicoquímico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales. Instituto Nacional de Normalización, Santiago, Chile, 6 p.
- ▶ Dewis, J and F. Freitas. 1970. Physical and chemical methods of soil and water analysis FAO, Soils Bulletin N°10, Rome, Italy.275p.
- ▶ “Métodos de Análisis Recomendados para los suelos de Chile, Revisión 2006”, Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA), Sadzawka, A.; Carrasco, M^aA.; Grez, R.; Mora, M^a L.; Flores, H.; Neaman, A.

Principio y alcance

- La muestra de suelo se extrae con una solución de dihidrogeno fosfato de calcio 0,01 mol/L y el S-SO₄ extraído se mide por turbidimetría previa conversión a BaSO₄.
- Este método se usa para estimar la deficiencia de azufre para las plantas y es recomendado para suelos de bajo contenido de sales (Conductividades inferiores a 0,5 dS/m).

Equipos y materiales especiales

- Envases de plástico de base cuadrada, de 150 ml.

- Agitador reciproco.
- Espectrofotómetro visible con cubeta de 10 mm de paso de luz.

Reactivos

Durante el análisis, usar solamente reactivos de grado analítico reconocido y agua de clase 1 según la NCh 426/2 (CE \leq 0,2 mS/m a 25°C).

- *Solución de dihidrogeno fosfato de calcio 0,01 mol/L*: Disolver 12,6 g de dihidrogeno fosfato de calcio, Ca (H₂PO₄)₂*H₂O, en alrededor de 4L de agua y diluir a 5 L.
- Carbón activo.

Nota 1: Si el carbón contiene S-SO₄, agregar solución de dihidrogeno fosfato de calcio, 0,01 mol/L. Luego lavar con agua y secar a 105°C.

- *Ácido acético*
- *Solución de ácido acético 10 mol/L*: Diluir 572 ml de ácido acético 100 % o 590 ml de ácido acético 96% a 1L con agua.
- *Solución de goma arábica al 5%*: Disolver 2,5 g de goma arábica en agua caliente, filtrar en caliente, enfriar y diluir a 50 ml.
- *Solución precipitante*: En un recipiente adecuado agregar.
75 ml de solución de ácido acético 10 mol/L.
25 ml de solución de goma arábica al 5%.
20 g de acetato de bario, Ba (CH₃COO)₂, disolver calentando y filtrar.
Esta solución debe tener un pH 3,7 – 4,1.
- *Solución estándar de azufre, 1000 mg/L de S-SO₄*: Disolver 5,435 g de sulfato de potasio, K₂SO₄, en agua y diluir hasta 1L.
- *Solución estándar de azufre, 100 mg/L de S-SO₄*: Diluir 25 ml de la solución estándar de S-SO₄ de 1000 mg/L a 250 ml con solución de dihidrogeno fosfato de calcio 0,01 mol/L.
- *Serie de estándares de S-SO₄*
Transferir 0-1-2-5-10-20 ml de la solución estándar de 100 mg/L de S-SO₄ a seis matraces aforados a 100 ml. Enrasar con solución de dihidrogeno fosfato de calcio 0,01 mol/L
Esta serie contiene 0-1-2-5-10-20 mg/L de S-SO₄.

Procedimiento

1. Pesar 20,0 g \pm 0,1 g de suelo seco al aire en un envase de plástico de base cuadrada, de 150 ml. Incluir 2 blancos y una muestra de referencia. (ver preparación de muestra seca al aire 5.5.1).
2. Agregar aproximadamente 0,5 g de carbón activo.
3. Agregar 50 ml de solución de dihidrogeno fosfato de calcio 0,01 mol/L.
4. Agitar durante 30 min a 25°C y filtrar.
5. Pipetear 10 ml de los extractos, de los blancos y de la serie de estándares en matraces Erlenmeyer de 50 ml o tubos de vidrio.
6. Agregar 1 ml de solución precipitante y mezclar.
7. Dejar en reposo por 30min, agitar y leer la absorbancia a 440 nm.

Nota 1: Debe leerse antes de 3 horas.

Nota 2: En el caso de sobrepasar el rango, repetir la determinación diluyendo los extractos con solución de hidrógeno fosfato de calcio 0,01 mol/L.

Cálculos

- Dibujar una curva de calibración con las concentraciones de S-SO₄ de la serie de estándares en el eje de la X y las absorbancias en el eje de las Y. Obtener la ecuación de regresión de mejor ajuste.

Nota 3: El coeficiente e regresión R², debe ser > 0,99. De lo contrario, repetir las determinaciones.

- Calcular las concentraciones de S-SO₄ en el extracto de la muestra y en los blancos por resolución de la ecuación de regresión.
- Calcular la concentración de S-SO₄ en la muestra según:

$$S-SO_4 \text{ (mg/Kg)} = (a - b) \times 2,5 \times D$$

Donde:

a = mg/L de S-SO₄ en el extracto

b = mg/L promedio de S-SO₄ en los blancos

D = factor de dilución del extracto de las muestras (si se requiere).

5.3.10 Análisis de Azufre en Extracto de Saturación y Determinación por Colorimetría con Cromatode Bario (Suelos Salinos pH >6.5)

Método Referenciado a:

- ▶ NCh426/2. 1997. Agua grado reactivo para análisis - Especificaciones - Parte 2: Análisis fisicoquímico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales. Instituto Nacional de Normalización, Santiago, Chile, 6 p.
- ▶ “Métodos de Análisis Recomendados para los suelos de Chile, Revisión 2006”, Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA), Sadzawka, A.; Carrasco, M^aA.; Grez, R.; Mora, M^aL.; Flores, H.; Neaman, A.

Principio y alcance

- El extracto de saturación obtenido por el método para conductividad eléctrica, extracto de saturación y determinación por conductivimetría, punto (obtención del extracto de saturación), se trata con una solución acida de Cromato de bario para precipitar el SO₄²⁻ como sulfato de bario. El exceso de Cromato de bario se precipita por alcalinización y el Cromato libre, equivalente a la cantidad de SO₄²⁻ presente, se determina por colorimetría.
- Este método es recomendado para los suelos afectados por sales (CE ≥ 0,5 dS/m).

Equipos y materiales especiales

- Espectrofotómetro visible con celdas de una longitud de paso de luz de 10 mm.
- Papel filtro de tamaño de poro $\leq 3 \mu\text{m}$.

Reactivos

Durante el análisis, usar solamente reactivos de grado analítico reconocido y agua de clase 1 según la NCh 426/2 ($\text{CE} \leq 0,2 \text{ mS/m}$ a 25°C).

- *Acido Clorhídrico, HCl.*
- *Solución de Cromato de bario 0,025 mol/L en HCl =0,75 mol/L:* Diluir 65 ml de HCl 37% o 77 ml de HCl 32% en aprox. 750 ml de agua. Agregar 6,35 g de Cromato de bario, BaCrO_4 , y enrasar a 1L. Dejar reposar durante la noche y filtrar si es necesario.
- *Amoniaco en solución*
- *Solución de amoniaco 2,5 mol/L:* Diluir 76 ml de amoniaco 32% o 94 ml de amoniaco 25% con agua a 500 ml.
- *Solución estándar de sulfato 200mmol-/L:*
Disolver 17,43 g de sulfato de potasio, K_2SO_4 , en agua y diluir a 1000 ml.
Disolver 14,20 g de sulfato de sodio, Na_2SO_4 , en agua y diluir a 1000 ml.
- *Serie de estándares de sulfato.*
A seis matraces aforados de 200 ml agregar:
→ 0-1-2-3-4-5 ml de solución estándar de sulfato 200 mmol-/L.
→ Agua hasta enrasar.
Esta serie de estándares contiene 0-1-2-3-4-5 mmol-/L de sulfato.

Procedimiento

1. Estimar la concentración de sulfato en el extracto de saturación de la siguiente forma:
 - Multiplicar la CE en dS/m por 10.
 - Restar las concentraciones en mmol-/L de CO_3 y HCO_3 .
 - Restar la concentración en mmol-/L de Cl.

Esto es:

$$\text{Concentración estimada de } \text{SO}_4^{-2} \text{ (mmol-/L)} = \text{CE} \times 10 - \text{CO}_3 - \text{HCO}_3 - \text{Cl}$$

2. Calcular la alícuota de extracto de saturación según:
 - SO_4^{-2} estimado $< 1 \text{ mmol-/L}$ → 25 ml.
 - SO_4^{-2} estimado 1-2,5 mmol-/L → 10 ml.
 - SO_4^{-2} estimado 2,5-10 mmol-/L → 2 ml.
 - SO_4^{-2} estimado 10-25 mmol-/L → 1 ml.
 - SO_4^{-2} estimado $> 25 \text{ mmol-/L}$ → Calcular una alícuota proporcional del extracto de saturación diluido 1 → 10.

Para los blancos usar una alícuota de cada uno de los extractos blancos similar a la estimada para la muestra.

3. Transferir la alícuota calculada del extracto de saturación y 5 ml de la serie de estándares a matraces aforados de 50 ml.
4. Diluir con agua hasta un volumen aproximado de 25 ml.
5. Agregar 1,2 ml de solución de amoníaco 2,5 mol/L y mezclar.
6. Agregar 5 ml de solución de BaCrO₄, mezclar y dejar en reposo un mínimo de 3 horas.
7. Agregar 1,0 ml de solución de amoníaco 2,5 mol/L, mezclar enrasar con agua.
8. Filtrar por papel filtro
9. Medir absorbancia a 372 nm.

Cálculos

- Dibujar una curva de calibración con las concentraciones de S-SO₄ de la serie de estándares en el eje de las X y las absorbancias en el eje de la Y. Obtener la ecuación de regresión de mejor ajuste.

Nota 1: El coeficiente de regresión, R², debe ser > 0,99. De lo contrario, repetir las determinaciones.

- Calcular la concentración de SO₄⁻² por resolución de la ecuación de regresión.
- Calcular la concentración de SO₄⁻² en el extracto de saturación, expresada en mmol-/L, según:

$$SO_4^{-2}(\text{mmol-/L}) = (A-B) \times 5 \times D/A_1$$

Donde:

A= mmol/L de sulfato calculados para el extracto de saturación de la muestra.

B = mmol/L de sulfato calculados para los blancos.

D = Factor de dilución para el extracto de saturación. Si corresponde.

A1= ml de alícuota.

- Opcionalmente, calcular la concentración de SO₄⁻² en el extracto de saturación expresada en mg/Kg de suelo, según:

$$SO_4^{-2}(\text{mg/Kg}) = SO_4^{-2}(\text{mmol-/L}) \times PSA \times 0,16$$

Donde:

SO₄⁻² = mmol-/L de SO₄⁻² en el extracto de saturación.

PSA = saturación de agua en %

5.3.11 Análisis de Fósforo por Extracción con Solución de Bicarbonato de Sodio 0,5 MOL/l a pH 8,5 y determinación Colorimétrica del Azul de Molibdeno.

Método Referenciado a:

- ▶ NCh426/2. 1997. Agua grado reactivo para análisis - Especificaciones - Parte 2: Análisis fisicoquímico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales. Instituto Nacional de Normalización, Santiago, Chile, 6 p.
- ▶ NCh2058.1999 Suelos – Determinación de Fosforo extraíble con solución de bicarbonato de sodio. INN, Santiago, Chile.
- ▶ “Métodos de Análisis Recomendados para los suelos de Chile, Revisión 2006”, Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA), Sadzawka, A.; Carrasco, M^aA.; Grez, R.; Mora, M^aL.; Flores, H.; Neaman, A.

Principio y alcance

- Este método se usa como índice del P disponible en suelos y se conoce como “P-olsen”. La utilidad del extractante se basa en que la solución de bicarbonato de sodio reduce la concentración de los iones calcio, aluminio y Hierro (III) por precipitación de carbonato de calcio e hidróxido de aluminio y hierro (III) y libera así iones fosfato a la solución.
- La muestra de suelo se extrae con una solución de bicarbonato de sodio 0,5 mol/L a pH 8,5 y el fosforo en el extracto se determina por colorimetría mediante el método azul de molibdeno usando ácido ascórbico como reductor.
- Este método es aplicable a todos los tipos de suelo.

Equipos y materiales especiales

- Agitador magnético (no indispensable)
- Frascos de plástico de base cuadrada de 150 ml de capacidad.
- Agitador reciproco.
- Papel filtro de tamaño de poro < 8 µm, libre de P.
- Espectrofotómetro que cubra el rango de 800-900 nm, con celdas de una longitud de paso de luz de 10 mm.

Reactivos

Durante el análisis, usar solamente reactivos de grado analítico reconocido y agua de clase 1 según la NCh 426/2 (CE ≤ 0,2 mS/m a 25°C) y con un pH > 5,6.

- *Solución de hidróxido de sodio*, NaOH, 1 mol/L: Disolver 40 g de NaOH en agua. Enfriar y diluir a 1L con agua. Guardar en un envase de polietileno herméticamente cerrado.

- *Solución de bicarbonato de sodio, NaHCO₃, 0,5 mol/L a pH 8,5:* Disolver 42,0 g (exactitud 0,1 g) de NaHCO₃ en agua y diluir a 1000 ml. Ajustar a pH 8,50 ± 0,02 con solución de NaOH. Guardar en envase de polietileno.

Nota 1: Verificar y reajustar el pH de esta solución inmediatamente antes del uso, debido a que cambia en el tiempo y tiene incidencia en la solubilización de P.

- *Solución de bicarbonato de sodio, NaHCO₃, 1 mol/L a pH 8,5:* Disolver 84,0 g (exactitud 0,1 g) de NaHCO₃ en agua y diluir a 1000 ml. Ajustar a pH 8,5 ± 0,02 con solución de NaOH. Guardar en envase de polietileno.
- *Carbón activado que de una absorbancia del blanco ≤ 0,015 unidades.*
- *Solución de molibdato de amonio:* Disolver 12,0 g de heptamolibdato de amonio tetrahidrato, (NH₄)₆Mo₇O₂₄*4H₂O, en 250 ml de agua.
- *Solución de tartrato de potasio y antimonio:* Disolver 0,30 g de tartrato de potasio y antimonio (III) hemihidrato, KSbOC₄H₄O₆*1/2H₂O, en 100 ml de agua.
- *Reactivo mezclado.*

En un matraz aforado de 2000 ml mezclar:

- 1000 ml de ácido sulfúrico 2,5 mol/L.
- 250 ml de solución de molibdato de amonio.
- 100 ml de solución de tartrato de potasio y antimonio.
- Agua hasta enrasar.

Guardar este reactivo en botella de vidrio, en la oscuridad y en un lugar frío.

- *Reactivo para desarrollo de color:*
Agregar a un matraz aforado de 1000 ml:
 - 250 ml de reactivo mezclado,
 - 1,25 g de ácido ascórbico, C₆H₈O₆, disolver y
 - Agua hasta 1L.

Este reactivo debe prepararse cuando se requiera y no guardarse por más de 24h.

- *Solución estándar de fósforo, 1000 mg/L de P. Utilizar solución comercial o disolviendo 4,39 g de KH₂PO₄ en 1L de agua clase 1.*
- *Solución estándar de fósforo, 10 mg/L de P:* Diluir 10 ml de la solución de 1000 mg/L de P a 1000 ml con agua.
- *Serie de estándares de fósforo.*
A siete matraces aforados de 100 ml agregar:
 - 0-1-2-5-10-25-50 ml de la solución estándar de 10 mg/L de P.
 - 50 ml de solución de bicarbonato de sodio 1 mol/L.
 - Agua hasta enrasar.

Esta serie contiene: 0,0-0,1-0,2-0,5-1,0-2,5 y 5,0 mg/L de P.

Estas soluciones son estables por 1 mes.

Procedimiento

1. Pesar 2,5 g (exactitud 0,01 g) de muestra, seca al aire y < 2 mm, en un frasco de plástico. Incluir dos blancos y una muestra de referencia por cada 20 muestras.

Nota 2: El tamaño y forma del envase son de relevancia, pues inciden en la cantidad de P solubilizado.

2. Agregar 0,3 g de carbón activado.
3. Agregar 50 ml de solución de bicarbonato de sodio 0,5 mol/L.

4. Tapar los frascos e inmediatamente agitar a 180 golpes/min, exactamente por 30 min a 20-25°C, en un agitador reciproco.
 5. Una vez finalizada la agitación, filtrar inmediatamente a través de un papel filtro.
- Nota 3:** Si un filtrado sale coloreado, agregar carbón activado al filtro y volver a filtrar. Si persiste la coloración, hacer un blanco mezclando 5 ml de filtrado con 20 ml de agua y leer la absorbancia a 880 nm (Usar el valor obtenido en los cálculos).
6. Transferir 5 ml de la serie de estándares, de los blancos y de los extractos de las muestras a recipientes de vidrio.
 7. Lentamente agregar 20 ml del reactivo para desarrollo de color agitando suavemente para liberar CO₂.
 8. Dejar reposar por 60 min.
 9. Leer la absorbancia contra agua a 880 nm.

Nota 4: El complejo de color azul alcanza su máxima intensidad después de 1h y es estable al menos por 10 hrs.

Nota 5: Si la intensidad del color desarrollado en la muestra es mayor que la del estándar más alto, reducir la alícuota a 5 ml a un volumen menor, agregar suficiente solución de bicarbonato de sodio para completar el volumen de 5 ml y desarrollar color.

Cálculos

- Dibujar una curva de calibración con las concentraciones de P en la serie de estándares en el eje de la X y las absorbancias en el eje de las Y. Obtener la ecuación de regresión de menor ajuste.

Nota 6: El coeficiente de regresión R₂, debe ser > 0,99. De lo contrario, repetir las determinaciones.

- Calcular las concentraciones de P en el extracto de la muestra y en los blancos por resolución de regresión.
- Calcular la concentración de P en la muestra según:

$$P(\text{mg/Kg}) = (a-b) \times D \times 20$$

Donde:

a = mg/L de P en el extracto de la muestra.

b = mg/L promedio de P en los blancos.

D = factor de dilución del extracto de la muestra (si se requiere).

5.3.12 Análisis de Hidrocarburos

Método Referenciado a:

- Método D5369-93 de la ASTM (2003)
- Método 3540C y 3541 de la US EPA (1996, 1994).

Principio y alcance

La extracción Soxhlet es una de las técnicas analíticas más ampliamente usadas; es un procedimiento para la extracción de compuestos orgánicos no volátiles y semivolátiles de sólidos, como suelos, lodos y residuos. Este método asegura el contacto íntimo de la matriz de la muestra con el solvente de extracción. La extracción de hidrocarburos del petróleo por Soxhlet provee fracciones de C6 a C50. Para la óptima extracción de los compuestos orgánicos, los sólidos deben estar en partículas pequeñas; mientras más pequeñas sean las partículas, más área de superficie y contacto y, por lo tanto, mejor extracción. Así, sólidos de mayor tamaño deben ser reducidos a pequeñas partículas antes de la extracción. El desarrollo del método de extracción Soxhlet incluye encontrar un solvente mezclas de solventes que tengan una alta afinidad por los analitos y una baja afinidad por la matriz de la muestra sólida. El solvente debe tener una alta volatilidad porque debe ser removido al final de la extracción para concentrar el analito de interés (Weisman, 1998).

Hidrocarburos del petróleo en suelo

Para extraer los hidrocarburos de suelos contaminados se utiliza el método de reflujo con equipo Soxhlet, tomando como referencia los métodos D5369-93 de la ASTM (2003) y 3540C y 3541 de la US EPA (1996, 1994).

Este método consiste en extraer los hidrocarburos contenidos en el suelo, mediante la acción de un solvente orgánico volátil apropiado, que es refluja a través de la muestra varias veces durante un tiempo determinado. El solvente es evaporado y posteriormente condensado en un refrigerante, se le hace pasar por la muestra y se le regresa al origen para ser nuevamente evaporado. La muestra sólida es mezclada con sulfato de sodio anhidro para eliminar el agua residual, se le coloca en un dedal o cartucho de papel o fibra de vidrio y se usa un solvente orgánico apropiado para su extracción en un equipo Soxhlet. Mediante los reflujos del solvente y la temperatura se permite el contacto íntimo de la muestra con el solvente de extracción, de esta manera se logra la liberación de los hidrocarburos presentes en la muestra. El extracto orgánico se concentra (si es necesario) o bien se evapora para realizar el intercambio de solvente, acorde con el método de cuantificación.

Equipos y materiales especiales

- Equipo de reflujo Soxhlet de 250 ml.
- Perlas de ebullición.
- Cartuchos de celulosa o fibra de vidrio.
- Balanza analítica.
- Vaso de precipitados 250 ml.
- Viales.
- Espátula.

Reactivos

- Sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4).
- Diclorometano (cloruro de metileno, CH_2Cl_2) grado HPLC.

Procedimiento

1. Colocar de 5 a 10 g de suelo seco y finamente molido en un cartucho de celulosa o fibra de vidrio.
2. Adicionar sulfato de sodio anhidro en una relación suelo: sulfato 1:1 y mezclar.
3. Colocar cada cartucho conteniendo las muestras dentro de la camisa o columna extractora del equipo Soxhlet.
4. Adicionar 125 ± 5 ml de diclorometano en el matraz de bola y colocar suficientes perlas de ebullición para evitar la proyección del solvente al calentarse.
5. Ensamblar el equipo Soxhlet e iniciar calentamiento hasta alcanzar una temperatura de 45°C .
6. Mantener el reflujo en estas condiciones durante 8 horas, de tal manera que se efectúen entre 6 y 8 reflujos por hora, lo que permitirá la liberación de los analitos.
7. Después de 8 horas, el extracto orgánico contendrá todos los hidrocarburos solubles en diclorometano. Pasar el matraz balón a un rota evaporador y concentrar el extracto orgánico a sequedad.
8. Recuperar el concentrado en un vial de 40 ml con tapón de teflón para su cuantificación por métodos cromatográficos o gravimétricos. Utilizar un solvente adecuado al método cromatográfico utilizado para cuantificar y elegir el volumen de reconstitución del residuo considerando el tipo de inyección cromatográfica del que se disponga (Manual o autosampler) y luego considerar el volumen de extracto en el calculo final de la concentración. En caso de realizar la cuantificación por métodos gravimétricos utilizar un balón previamente tarado para la evaporación del solvente y luego pesar el residuo en balanza analítica.

5.3.13 Análisis de Metales Pesados Totales (Arsénico, Plomo, Cobre, Mercurio, Cadmio, Fierro, Zinc, Cromo, Manganeso¹⁰).

Método Referenciado a:

- Método EPA 3050B¹¹
- NCh426/2. 1997. Agua grado reactivo para análisis - Especificaciones - Parte 2: Análisis físico-químico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales. Instituto Nacional de Normalización, Santiago, Chile, 6 p.

Principio y alcance

- La muestra seca y molida de suelo, se digiere con ácido nítrico, Ácido clorhídrico y peróxido

¹⁰ La diferencia en el análisis de cada uno de los metales indicados, corresponde a los diferentes métodos de lectura, específicos para cada metal.

¹¹ Actualmente no existe oficialmente una Norma Chilena para el análisis de metales en suelos. Por eso se indica la Norma de la EPA.

de hidrogeno y luego en solución digerida se pueden determinar las concentraciones de metales pesados por EAA.

- Este procedimiento es aplicable a todos los tipos de suelos.

Reactivos

- HCl P.A Concentrado.
- HNO³ P.A.
- Peróxido de Hidrogeno P. A.
- Agua grado reactivo.

Equipos y materiales especiales

- Plancha calefactora.
- Matraz Erlenmeyer.
- Bola de vidrio para digestión.
- Matraz aforado.
- Balanza analítica.
- Tamiz.

Procedimiento

1. Pesar de 1 a 2 g de muestra seca tamizada (ver preparación de la muestra) y homogénea.
2. Adicionar 10ml de ácido Nítrico 1:1 y dejar en reflujo por 10 min.
3. Adicionar 5 ml de ácido nítrico concentrado dejar en reflujo por 30 min, repetir hasta que la digestión sea completa, evaporando hasta 5ml.
4. Adicionar 2 ml de agua y 3 ml de peróxido al 30% y continuar adicionando 1ml de peróxido hasta que deje de burbujear. No adicionar más de 10 ml.
5. Reducir hasta volumen de 5 ml calentando a 95°C por 2hrs sin ebullición.
6. Adicionar 10ml de ácido clorhídrico concentrado y cubrir el cuello del matraz con la bola de vidrio para digestión. Prosiga con el reflujo a 95°C por 15min.
7. Filtre la muestra digestionada con papel filtro cuantitativo a un matraz aforado de volumen adecuado dependiendo de la razón de pre concentración que desee obtener.
8. Lea los metales pesados en un equipo de absorción atómica llama a la longitud de onda adecuada y utilizando la lámpara que corresponda a cada metal.

5.3.14 Lectura de Metales pesados por absorción Atómica Llama

Método Referenciado a:

- ▶ 3111 B Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Edition

Principio y alcance

- Este método es aplicable a la determinación de, cadmio, cromo, cobre, hierro, plomo, manganeso, níquel y zinc. El método se basa en la medición de los iones totales por aspiración directa hacia una llama aire-acetileno, mediante espectrofotometría de absorción atómica.

Reactivos

- Aire, de calidad especificada por el fabricante del espectrofotómetro.
- Acetileno, de calidad especificada por el fabricante del espectrofotómetro.
- Oxido nitroso, de calidad especificada por el fabricante del espectrofotómetro.
- Agua grado reactivo, para la preparación de todos los reactivos, curva de calibración y agua de dilución.
- Soluciones Patrones para Cadmio, Plomo, Cromo, Cobre, Zinc, Fierro, Manganeso, Níquel, Potasio. Utilizar soluciones estándares comerciales o prepararlas a partir de reactivos grado analítico.
- Solución de calcio: Disolver 6,30 mg de carbonato de calcio p.a. en 50 mL de ácido clorhídrico 1:5. Si es necesario, hervir suavemente para obtener completa disolución. Enfriar y diluir a 1 000 mL con agua grado reactivo.

Equipos y materiales especiales

- Espectrofotómetro de absorción atómica, provisto de accesorios para ser utilizado por aspiración directa.

Procedimiento

1. Operación del equipo de absorción atómica
2. Seguir las instrucciones del fabricante para ajustar las condiciones óptimas de operación de equipo.
3. Condiciones instrumentales para la determinación

Elemento	Longitud de onda (nm)	Tipo de llama	Sensibilidad (mg/L)	Rango óptimo de trabajo (mg/L)
Cd	228,8	aire-acetileno oxidante	0,01	0,1 - 4
Zn	213,9	aire-acetileno oxidante	0,01	0,05 - 2
Cu	324,8	aire-acetileno oxidante	0,03	0,2 - 10
Cr	357,9	aire-acetileno reductora	0,04	0,2 - 10
Fe	248,3	aire-acetileno oxidante	0,04	0,3 - 10
Mn	279,5	aire-acetileno oxidante	0,03	0,1 - 10
Ni	232,0	aire-acetileno oxidante	0,05	0,3 - 10
Pb	217,0	aire-acetileno oxidante	0,08	1 - 20

Si la concentración del elemento de interés se encuentra sobre el intervalo de calibración lineal, aplicar cualquiera de los siguientes procedimientos para efectuar la determinación:

1. Cambiar la longitud del paso óptico (longitud del mechero).
2. Seleccionar una longitud de onda secundaria de menor sensibilidad y libre de posibles interferencias espectrales.
3. Usar diferentes concentraciones de los estándares de calibración, si el equipo lo permite.
4. Preparar una dilución de la preparación inicial (se recomienda no aplicar factores de dilución mayores de 10).

Lectura de la muestra

- Lavar el nebulizador aspirando agua que contenga 5 mL de ácido nítrico concentrado por litro.
- Llevar a cero el instrumento.
- Atomizar la muestra y determinar su absorbancia.
- Atomizar los estándares al comienzo y al final de cada serie de mediciones, y a intervalos, si las series son de muchas muestras.
- Atomizar entre cada muestra o estándar el blanco, para verificar la estabilidad.

Nota: En la determinación de hierro y manganeso, antes de enrasar las muestras, a 25 mL adicionar 0,5 mL de solución de calcio para su posterior aspiración.

5.3.15 Análisis de PCBs en Suelos

Método Referenciado a:

- Método EPA 8082A
- Método EPA 3540 (Extracción Soxhlet)

Principio y alcance

La muestra liofilizada y tamizada en tamiz de 0.355 mm es sometida a extracción soxhlet con n-hexano y luego los congéneres extraídos son cuantificados en el extracto orgánico por análisis cromatográfico con un detector de captura de electrones.

Reactivos

- Hexano calidad análisis de trazas.
- Cobre sólido pulverizado.
- Florisil.
- Estándar comercial en mezcla o individual de los congéneres de PCBs a estudiar.

Equipos y materiales especiales

- Sistema Soxhlet
- Sistema Rotavapor.
- Columnas de vidrio con frita porosa.
- Shaker.
- Cromatógrafo gaseoso con detector ECD.
- Columna capilar para cromatografía gaseosa capaz de resolver eficientemente los congéneres en estudio.
- Tamiz 0.355 mm.
- Viales vidrio ámbar de 2 ml.
- Nitrógeno gas.

Procedimiento

1. Pesar 5 g de muestra liofilizada, tamizada y homogénea.
2. Poner la muestra en un dedal de celulosa y llevar a reflujo en un equipo soxhlet por 24hrs con 100ml de hexano.
3. Concentrar la muestra en rotavapor hasta conseguir un volumen aproximado de 10ml.
4. Agregar 2 gr de cobre sólido pulverizado y agitar en shaker durante a lo menos 12hrs.
5. Preparar una columna de vidrio con fondo poroso con 3g de florisil previamente activado a 150°C por 1hr y realizar clean up del extracto orgánico obtenido.
6. Eluir la muestra con 100 ml de Hexano calidad análisis de trazas.
7. Concentrar el extracto orgánico hasta casi sequedad en rotavapor.
8. Traspasar el extracto orgánico a un vial ámbar de 2 ml.
9. Concentrar casi a sequedad con nitrógeno gaseoso y reconstituir el extracto con 1.5 ml de hexano calidad análisis de trazas adicionando también en este punto el estándar interno.
10. Inyectar la muestra en cromatógrafo gaseoso con detector de captura de electrones previamente calibrado con los congéneres que se desea estudiar.

5.3.16 Determinación del contenido de humedad

Método Referenciado a:

- Zagal, E. y Sadzawka, A. (2007). Protocolo de métodos de análisis para suelos y lodos. Universidad de Concepción. Facultad de Agronomía. 103 pp.

Principio y alcance

La muestra de suelo secada a 40°C se seca luego a una temperatura de 105° hasta masa constante. La fracción evaporada, al contenido de agua.

Notas:

- Se asume que la pérdida de masa del suelo o del lodo a 105°C es agua; sin embargo, en algunos materiales, una parte del contenido orgánico se descompone a esa temperatura y en otros, algunos minerales, como el yeso, pierden agua de cristalización.
- Los valores del contenido de agua de las muestras secadas a 40°C se usan para corregir los resultados de los análisis que dependen de la masa, a una base común de lodo o suelo seco a 105°C.

Equipos y materiales especiales

- Estufa para secado, de preferencia con ventilación forzada de aire, capaz de mantener una temperatura de 105°C ± 5°C.
- Recipientes de metal o vidrio con tapa hermética, capacidad de 25 a 100 mL.
- Desecador con un agente secante activo.
- Balanza de precisión con una exactitud de 0,01 g.

Procedimiento

Pesar en un recipiente con tapa, seco y pre-pesado:

- 10 g a 20 g (exactitud 0,01 g) de suelo seco a 40°C±2°C y <2 mm.
- Colocar en la estufa (2.1) y secar destapado a 105°C±5°C hasta masa constante.
- Retirar de la estufa, tapar y enfriar en desecador.
- Sacar del desecador y pesar inmediatamente con una exactitud de 0,01 g.
- Calcular el contenido de agua del suelo seco a 40°C±2°C, expresado en porcentaje en base a muestra seca a 105°C±5°C, según:

$$\text{Agua suelo seco a } 40^{\circ}\text{C} (\%) = (g-h)/(h-i)*100$$

donde:

- g = masa en g del suelo seco a 40°C + recipiente
- h = masa en g del suelo seco a 105°C + recipiente
- i = masa en g del recipiente

- Calcular el factor de corrección por humedad (F_{suelo}) según:

$$F_{\text{suelo}} = (100 + \text{Agua (\%)} / 100)$$

donde:

Agua (%) = contenido de agua del suelo seco a 40°C

Nota: el factor de corrección por humedad, F_{suelo} , se usa para expresar resultados en base a suelo seco a 105°C. Para ello se multiplican por F_{suelo} , los resultados que dependen de la masa y que se han determinado en el suelo seco a 40°C.

5.3.17 Determinación de la temperatura del suelo

Principio y alcance

La temperatura del suelo afecta el clima, el crecimiento de las plantas, la descomposición de la materia orgánica y muchos otros procesos que ocurren en el suelo.

Equipos y materiales

- Termómetro digital o análogo.
- Clavo o varilla metálica de 12 cm.
- Martillo.
- Termómetro de calibración.
- Cinta de medir.

Procedimiento

1. Introduzca el clavo hasta una profundidad de 7 cm, para hacer un orificio en el suelo.
2. Coloque el termómetro con el sensor en el orificio hecho con el clavo.
3. Deje que el termómetro se estabilice con la temperatura del suelo.
4. Anote la temperatura respectiva en su block de terreno.

5.4 *Análisis in situ*

En la mayoría de las investigaciones las muestras tomadas se envían al laboratorio para someterlas al programa de análisis diseñado previamente. Sin embargo, en algunas circunstancias, puede ser de interés complementar los análisis de laboratorio con determinaciones in situ, con la ayuda de equipos portátiles. Estos análisis son muy útiles ya que permiten obtener resultados rápidamente y tomar decisiones en un plazo breve. No obstante, dado el bajo nivel de resolución que normalmente ofrecen, deben entenderse como técnicas auxiliares y complementarias de las determinaciones de laboratorio.

Para el análisis in situ de muestras sólidas se pueden utilizar los siguientes equipos:

- Detectores de metales por espectroscopía de fluorescencia por rayos X (XRF);
- Detectores de fotoionización (PID) o detectores de ionización por llama (FID), que pueden detectar compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles;
- Tubos de detección, para compuestos orgánicos.

6 ANÁLISIS ECONÓMICO DE LAS ALTERNATIVAS DE ANÁLISIS QUÍMICOS Y MUESTREO

Para realizar una aproximación a los costos involucrados en el muestreo de contaminantes en suelo, se han propuestos dos escenarios de análisis, un escenario parcial y otro detallado (Tabla 6.1).

El escenario parcial, contempla parámetros básicos involucrados en el estudio de una muestra de suelo, que deberían ser considerados al momento de realizar la primera caracterización de un suelo/sitio contaminado. Por otra parte, el escenario detallado, considera un mayor número de parámetros y de una mayor especificidad, incluyendo por ejemplo, casos en los que se requiera determinar la especiación de un determinado contaminante. Este tipo de aproximación debería ser aplicado al momento de realizar una caracterización más específica de un suelo/sitio contaminado.

Los valores aproximados de cada escenario son: Escenario Parcial UF 10,02 y escenario completo 101,28. Se indican también valorizaciones de análisis para sitios background y sitios con potencial presencia de contaminantes (Tablas 6.2 y 6.3)

Cabe destacar que estos valores son aproximaciones para una sola muestra y pueden variar dependiendo del laboratorio que realice los análisis.

Tabla 6.1: Escenarios de análisis de parámetros en suelos, para la obtención de los costos involucrados.

Escenario parcial		Escenario detallado	
Parámetro	Valor en UF	Parámetro	Valor en UF
pH	0,15	Alcalinidad	0,16
Conductividad eléctrica	0,1	CIC	0,29
Sulfato	0,12	CICE	0,28
Materia orgánica	0,63	Carbono Orgánico	1,5
Macroelementos (K,Na,Ca,Mg)	2,4	Aluminio, Aluminio extractable, Aluminio de intercambio, Cromo, plomo, Cadmio,	7,3
Microelementos (Fe, Mn, Zn, Cu)	0,72	Mercurio, Arsénico, Selenio, Cobalto, Boro, Litio.	
Nitrógeno (Total y orgánico)	0,9	Nitrato, Nitrito, Amonio	1,2
Fósforo (Total y Orgánico)	1,3	Plaguicidas y Herbicidas Dimetoate Cloridazon Aldicarb Cyanazina Lenacil Simazina Carbaryl Atrazina Propazina	4,4

		Tebuconazol Metil Clorpirifos Clorpirifos	4,4
		2,4 D	4,4
		Clorpiralyd	4,4
		Oxifluorfen	4,4
		Pesticidas Alfa-BHC Hexaclorobenceno Beta-BHC Gama-BHC Delta-BHC Heptacloro Aldrín Heptacloro Epóxido Endosulfan I pp-DDE, Dieldrín Endrín Endosulfán II pp-DDD pp-DDT Metoxiclor Trifluralin Paratión o,p-DDT Lindano	4,4
Hidrocarburos Totales	3,7	Hidrocarburos Aromáticos Hidrocarburos Alifáticos BTX PCP Trihalometanos Dioxinas y Furanos PCB's Antibióticos	4,4 4,4 3,5 4,4 4 39,0 4,2 4,2
Valor total escenario parcial	10,02	Valor total escenario Completo	101,28

Nota: la Tabla 6.1 fue elaborada con valores estimativos de laboratorios que realizan análisis de suelo en Chile, sin embargo la metodología de análisis no siempre corresponde a los métodos sugeridos en esta guía.

Tabla 6.2: Valores involucrados para el análisis químico en zonas Background.

Parámetro	Técnica de análisis	Nivel de sensibilidad del método	Métodos sugeridos	Valor UF promedio del mercado (*)
Metales				
Hg	Mercuriómetro	ng kg ⁻¹	Método EPA 7473	0,58
	Absorción atómica con vapor frío	µg kg ⁻¹	Método EPA 7471B	
As	Digestión Ácida		Métodos EPA 3050B y 3052	0,58
	Cuantificación por EAA Electrotérmica (Horno de grafito)	ng kg ⁻¹	Método EPA 7060 A	
Cr (VI)	Digestión alcalina	µg kg ⁻¹	Método EPA 3060	0,64
	Cuantificación por ICP (Inductively Coupled Plasma)		Método EPA 6010 C	
Cu, Cr, Fe, Ni, Zn, Cd, Pb, Mn	Digestión ácida		Métodos EPA 3050B y 3052	0,39 c/u
	Cuantificación por ICP	µg kg ⁻¹	Método EPA 6010 C	
	Cuantificación por EAA Electrotérmica	ng kg ⁻¹	Método EPA 7060 A	
Parámetros complementarios				
CIC	Extracción en acetato de amonio y EAA	mg kg ⁻¹	Método 4.1 Métodos de análisis recomendados para los suelos de Chile. INIA	0,29
Fosfato (Fósforo Disponible)	Extracción con bicarbonato de sodio y cuantificación por EAM	mg kg ⁻¹	NCh 2058.1999	0,47
Materia orgánica	Combustión Húmeda	%	Método 7.1 y 7.2	0,63
	Pérdida de peso por calcinación		Métodos de análisis recomendados para los suelos de Chile. INIA	
pH	pH por suspensión y determinación potenciométrica	-	Método EPA 9045C	0,15

(*) Los precios estimados en la valorización, son un promedio de los laboratorio que respondieron a la solicitud de cotización de los parámetro, sin embargo no todos realizaban las técnicas que se sugieren en la tabla, mas fueron considerados de igual forma en la estimación.

Tabla 6.3: Valores involucrados para el análisis químico para Suelos/sitios con potencial presencia de contaminantes

Parámetro	Técnica de análisis	Nivel de sensibilidad del método	Métodos sugeridos	Valor UF promedio del mercado (*)
Metales				
Hg	Absorción atómica con vapor frío	$\mu\text{g kg}^{-1}$	Método EPA 7473	0,58
As	Reducción con Borohidruro y absorción atómica	$\mu\text{g kg}^{-1}$	Método EPA 7062	0,58
Cu, Cr, Fe, Ni, Zn, Cd, Pb, Mn	<i>En terreno:</i> Espectrometría de fluorescencia de rayos X <i>En laboratorio:</i> Espectrofotometría de Absorción Atómica llama (EAA-Llama)	mg kg^{-1}	Método EPA 6200 Método EPA 7000B 3111 B Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Edition	0,41
Análisis de peligrosidad				
TCLP (Toxicity Characteristics Leaching Procedure)	Lixiviación de inorgánicos	mg kg^{-1}	EPA 1311 (<i>diseñado para determinar la movilidad de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en líquidos, sólidos y residuos</i>)	6,38
SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure)	Lixiviación de inorgánicos	mg kg^{-1}	EPA 1312 (<i>diseñado para determinar la movilidad de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en el suelo</i>)	6,38

(*) Los precios estimados en la valorización, son un promedio de los laboratorio que respondieron a la solicitud de cotización de los parámetro, sin embargo no todos realizaban las técnicas que se sugieren en la tabla, mas fueron considerados de igual forma en la estimación.

Para valorizar el muestreo

Si se quiere llegar a un valor estimativo de un muestreo de suelos se debe tener en consideración los siguientes ítems para un presupuesto:

1. Horas Hombres utilizadas en el muestreo
2. Número de muestreadores que se requieran para realizar la toma de muestra (s)
3. Alojamientos
4. Alimentación del personal
5. Tipo y valor de vehículo necesario para el terreno (esto dependerá del terreno donde se debe llegar)
6. Combustible, esto se puede valorizar considerando el kilometraje total del muestreo
7. Auger o barreno, este equipo se utiliza cuando las muestras no son superficiales
8. Implementos generales de la toma de muestra, tales como guantes: bolsas, envases, palas, espátulas, carta de terreno, etc.
9. Requerimientos específicos del mandante (tales como: cursos, evaluaciones de salud, competencias, seguros de vida u otros)

7 REFERENCIAS

Abbaspour, K., I.V. Matta, P. Huggenberger, C.A. Jonson (2000) A contaminated site investigation: comparison of information gained from geophysical measurement and hydrogeological modeling. *Journal of Contaminant Hydrology* 40, 365 – 380.

AOAC (1995) Official methods of analysis of AOAC international. 16^a Ed. Volume I. Method 973.04.

AOAC International, Virginia, USA. Asante-Duah, D.K. (1996) *Managing Contaminated Sites*. Wiley- Interscience, Chichester, UK.

Arbeitsgruppe Bodenkunde (1994) *Bodenkundliche Kartieranleitung.- 4. und erweiterte Auflage, berechtigter Nachdruck*.

ASTM (2003) D5369-93-Standard Practice for Extraction of Solid Waste Samples for Chemical Analysis Using Soxhlet Extraction.

ASTM (2006) D4700- Standard Guide for Soil Sampling from the Vadose Zone.

ASTM (2007) D3550- Standard Practice for Thick Wall, Ring-Lined, Split Barrel, Drive Sampling of Soils.

ASTM (2008) E-1689 Standard Guide for Developing Conceptual Site Models for Contaminated Sites.

ASTM (2011) E-1903 Standard Practice for Environmental Site Assessments: Phase II Environmental Site Assessment Process.

Ávila G., H. Gaete, M. Morales, A. Neaman (2007) Reproducción de *Eisenia foetida* en suelos agrícolas de áreas mineras contaminadas por cobre y arsénico. *Pesq. agropec. bras.*, Brasília 42, (3) 435-441.

Badilla-Ohlbaum R., R. Ginocchio, P.H. Rodríguez, A. Céspedes, S. González, H.E. Allen, G.E. Lagos (2001) Relationship between soil copper content and copper content of selected crop plants in central Chile. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20 (12), 2749–2757.

Barra R, P. Popp, R. Quiroz, C. Bauer, H. Cid, W. von Tümpling (2005) Persistent toxic substances in soils and waters along an altitudinal gradient in the Laja River Basin, Central Southern Chile. *Chemosphere* 58, 905–915.

Barra R, M. Cisternas, C. Suarez, A. Araneda, O. Piñones, P. Popp (2004) PCBs and HCHs in a salt-marsh sediment record from South-Central Chile: use of tsunami signatures and ¹³⁷Cs fallout as temporal markers. *Chemosphere* 55 (7), 955-972.

BodSchG - Deutsche Ministerium der Justiz (1998) *BodSchG. Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten (Bundes-Bodenschutzgesetz)*. BGBl I 1998, 502. Berlin, Deutschland.

Bonnefoy D., A. Bourg (1984) Estimation du fond géochimique naturel dans les sols et évaluation du niveau de pollution dues aux activités humaines: Cas du bassin versant de l'Orne, affluent de la Moselle. Report B.R.G.M., 84SGN169GMX, B.P. 6009F, Orléans Cedex, 50 pp.

Bundschuh J., M.I. Litter, F. Parvez, G. Román-Ross, H.B. Nicolli, J. Jean, C. Liu, D. López, M.A. Armienta, L.R.G. Guilherme, A. Gomez Cuevas, L. Cornejo, L. Cumbal, R. Toujaguez (2012) One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries. *Science of The Total Environment* 429, 2–35.

Carballeira A., J.A. Couto, J.A. Fernandez (2002) Estimation of background levels of various elements in terrestrial mosses from Galicia (NW Spain). *Water, Air, and Soil Pollution* 133: 235–252.

Cooman K, P. Debels, M. Gajardo, R. Urrutia, R. (2005) Use of *Daphnia* spp. for the Ecotoxicological Assessment of Water Quality in an Agricultural Watershed in South-Central Chile. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 48, 191–200.

De Gregori I., E. Fuentes, M. Rojas, H. Pinochet, M. Potin-Gautier (2003) Monitoring of copper, arsenic and antimony levels in agricultural soils impacted and non-impacted by mining activities, from three regions in Chile. *Journal of Environmental Monitoring* 5, 287–295.

Department of Environment and Natural Resources (2003) Standard operating procedure two surface and subsurface soil sampling. Dakota, Estados Unidos.

EPA (1995) Methods for evaluating solid wastes. Physical/chemical methods. Method 9045C. Soil and waste pH. SW-846 on line, USA, 5 p.

EPA (2005) Composite soil sampling in site contamination assessment and management, Australia.

EPA Victoria (2009) Industrial Waste Resource Guidelines: Soil Sampling. IWRG702.

Flynn H.C., V. McMahon, G.C. Diaz, C.S. Demergasso, P. Corbisier, A.A. Meharg, G.I. Paton (2002) Assessment of bioavailable arsenic and copper in soils and sediments from the Antofagasta region of northern Chile. *Science of the Total Environment* 286(1-3)51-59.

Frenz P., J. Vega, N. Marchetti, J. Torres, E. Kopplin, I. Delgado, F. Vega (1997) Exposición crónica a plomo ambiental en lactantes chilenos. *Revista de Medicina Chilena* 125(10), 1137-44.

Gartley, K.L. (1995) Recommended soluble salts tests. Chapter 10. In: Horton, M.L. (Ed.) Recommended soil testing procedures for the northeastern United States. 2nd Edition. Northeastern Regional.

Gelderman R., J. Gerwing, K. Reitsma (2006) Recommended Soil Sampling Methods for South Dakota. <http://agbiopubs.sdstate.edu/articles/FS935>.

Ginocchio R, G. Carvallo, I. Toro, E. Bustamante, Y. Silva, N. Sepúlveda (2004) Micro-spatial variation of soil metal pollution and plant recruitment near a copper smelter in central Chile. *Environmental Pollution* 127 (3), 343–352.

Godoy-Faúndez A., B. Antizar-Ladislao, L. Reyes-Bozo, A. Camaño, C. Sáez-Navarrete (2008) Bioremediation of contaminated mixtures of desert mining soil and sawdust with fuel oil by aerated in-vessel composting in the Atacama Region (Chile). *Journal of Hazardous Materials* 151 (1-2), 649–657.

González I., V. Muena, M. Cisternas, A Neaman (2008) Acumulación de cobre en una comunidad vegetal afectada por contaminación minera en el valle de Puchuncaví, Chile central. *Revista Chilena de Historia Natural* 81, 279-291.

González S. (2000) Estado de la contaminación de los suelos en Chile. Estación experimental la Platina, Instituto de Investigaciones agropecuarias. <http://lauca2.usach.cl/ima/cap11.htm>.

González S., R. Ite (1992) Acumulación metálica en suelos del área bajo influencia de las chimeneas industriales de Ventanas (Provincia Valparaíso, V Región). *Agricultura técnica (Chile)* 50, 214-219.

González S., E. Bergqvist (1986) Evidencias de contaminación con metales pesados en un sector del secano costero de la V Región. *Agricultura técnica* 46 (3), 299-306.

Hakanson L. (1984) Metals in Fish and Sediments from the River Kolbackson Water System, Sweden, *Arch. Hydrobiol.* 101(3), 373–400.

Henríquez M., J. Becerra, R. Barra, J. Rojas (2006) Hydrocarbons and organochlorine pesticides in soils of the urban ecosystem of Chillán and Chillán Viejo, Chile. *Journal of the Chilean Chemical Society* 51 (3), 938-944.

Higueras P., R. Oyarzun, J. Oyarzún, H. Maturana, J. Lillo, D. Morata (2004) Environmental assessment of copper-gold-mercury mining in the Andacollo and Punitaqui districts, northern Chile. *Applied Geochemistry* 19(11)1855-1864.

Hinojosa I., M. Thiel (2009) Floating marine debris in fjords, gulfs and channels of southern Chile. *Mar. Poll. Bull.* 58: 341-350.

Ingamells C.O. (1974) New Approaches to Geochemical Analysis and Sampling. *Talanta*. Vol. 21: 141-155.

ISO 11265 (1994) Soil quality - Determination of the specific electrical conductivity. International Organization for Standardization, Genève, Switzerland. 4 pp.

ISO 19258 (2005) Soil quality- Guidance on the determination of background values. International Organization for Standardization, Genève, Switzerland, 25 pp.

Khadam I., J.J. Kaluarachi (2003) Applicability of risk-based management and the need for risk-based economic decision analysis at hazardous waste contaminated sites. *Environment International* 29, 503 – 519.

LABO - Bund-Länder-Arbeitsgeme in schaft Bodenschutz (2003) Hintergrund werte für an

organisch und organische Stoffe in Böden. 3. Überarbeitete und ergänzte Auflage.

Ley N°19.300 (1994) Sobre bases generales del medio ambiente. Diario oficial de la República de Chile. Santiago, 9 de Marzo de 1994.
146

Ley N°20.417 (2010) Crea el ministerio, el servicio de evaluación ambiental y la superintendencia del medio ambiente. Diario Oficial de la República de Chile. Santiago, 26 de Enero de 2010.

Luoma S. N. (1990) Process Affecting Metal Concentrations in Estuarine and Coastal Marine Sediments. In: R. W. Furness and P. S. Rainbow, (eds.), *Heavy Metals in the Marine Environment*, CRC Press, Boca Raton, Florida, pp. 51–66.

Macaulay Institute (1994) Background levels of contaminants in Scottish soils. Report commissioned by the Scottish Environmental Protection Agency. Final Report. Aberdeen.

Metson, A.J, L.C Blakemore & D.A Rhoades (1979) Methods for the determination of soil organic carbon: a review, and application to New Zealand soils. *New Zealand Journal of Science* 22, 205-228.

Ministerio del Medio Ambiente (2011) Preparación de antecedentes para la elaboración de la “norma de calidad primaria de suelos”. Informe final, 139 pp.

Ministerio de Medio Ambiente (2012) Contaminación de suelos. En: Informe del estado del Medio Ambiente 2011. Segunda edición. Santiago, Chile. 117- 135.

Ministerio de Medio Ambiente (2012) Guía Metodológica para la Gestión de Suelos con Potencial Presencia de Contaminantes. Santiago, Chile. 147 pp.

Mirsal A. (2008) *Soil Pollution Origin, monitoring & remediation*. 2ª Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 312pp.

Montenegro G., C. Fredes, E. Mejías, C. Bonomelli, L. Olivares (2009) Contenidos de metales pesados en suelos cercanos a un relave cuprífero Chileno. *Agrociencia* 43 (4), 427-435.

NCh426/2 (1997) Agua grado reactivo para análisis - Especificaciones - Parte 2: Análisis físicoquímico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales. Instituto Nacional de Normalización, Santiago, Chile, 6 p.

NCh2058 (1999) Suelos - Determinación de Fosforo extraíble con solución de bicarbonato de sodio. INN, Santiago, Chile.

ÖNORM (2000) ÖNORM S 2088-2, Contaminated sites – Risk assessment for polluted soil concerning impacts on surface environments. Österreichisches Normungsinstitut, Wien.

Ortiz-Calderón C., O. Alcaide, J.L. Kao (2008) Copper distribution in leaves and roots of plants

growing on a copper mine-tailing storage facility in northern Chile. *Revista Chilena de Historia Natural* 81, 489-499.

Oyarzún J., D. Castillo, H. Maturana, N. Kretschmer, G. Soto, J.M. Amezaga, T.S. Rötting, P.L. Younger, R. Oyarzún (2012) Abandoned tailings deposits, acid drainage and alluvial sediments geochemistry, in the arid Elqui River Basin, North-Central Chile *Journal of Geochemical Explorations* 115:47-58.

Oyarzún C., H. Campos, A. Huber (1997) Nutrient export from watersheds with different land uses in southern Chile (Lake Rupanco, X Region). *Revista Chilena de Historia Natural* 70, 507-519.

Palma-Fleming H., E. Quiroz, E. Gutierrez, E. Cristi, B. Jara, M.L. Keim, M. Pino, A. Huber, E. Jaramillo, O. Espinoza, P. Quijón, H. Contreras, C. Ramirez (2000) Chemical characterization of a municipal landfill And its influence on the surrounding estuarine system, South Central Chile. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*, 45: (4), 551-561.

Pitard F. (1989) *Pierre Gy's Sampling Theory and Sampling Practice*. CRC Press. Inc., Boca Raton, FL 33431. 461 pp. (2 volumes).

Pizarro I., M.M. Gomez, C. Cámara & M.A. Palacios (2003) Distribution of arsenic species in environmental samples collected in Northern Chile. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 83(10), 879-890.

Pozo K, G. Perra, V. Menchi, R. Urrutia, O. Parra, A. Rudolph, S. Focardi (2011) Levels and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Lenga Estuary, Central Chile. *Marine Pollution Bulletin* 62 (7), 1572–1576.

Pritchard P. (2000) *Environmental Risk Management*. Earth scan Publications Ltd. ISBN 1853835986, London (United Kingdom).

Queirolo F., S. Stegen, M. Restovic, M. Paz, P. Ostapczuk, M.J. Schwuger, L. Muñoz (2000) Total arsenic, lead, and cadmium levels in vegetables cultivated at the Andean villages of northern Chile. *Science of The Total Environment*. 255 (1–3) 75–84.

Quiroz R., P. Popp, R. Barra (2001) Temporal variation of PAHs in soils from the Biobío Region: Central Southern Chile. *Journal of the Chilean Chemical Society* 56 (1), 571-573.

Ramírez M., S. Massolo, R. Frache, J.A. Correa (2005) Metal speciation and environmental impact on sandy beaches due to El Salvador copper mine, Chile. *Marine Pollution Bulletin* 50(1) 62-72.

Resolución exenta N°1690 (2011) Aprueba metodología para la identificación y evaluación preliminar de suelos abandonados con presencia de contaminantes. *Diario oficial de la República de Chile*. Santiago, 30 de Diciembre del 2011.

Richtera, P., R. Seguel, I. Ahumada, R. Verdugo, J. Narváez, Y. Shibatac (2004) Arsenic

speciation in environmental samples of a mining impacted sector of Central Chile. *Journal of the Chilean Chemical Society* 49 (4), 333-339.

SAEFL (2001) Commentary on the Ordinance of 1 July 1998 relating to impacts on the Ordinance of 1 July 1998 relating to impacts on the soil (OIS).

SAEFL (2003) Sampling and sample pretreatment for soil pollutant monitoring, Suiza.

Sadzawka A., M.A. Carrasco, R. Grez, M. Mora, H. Flores, A. Neaman (2006) Métodos de Análisis Recomendados para los suelos de Chile, Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA).

Sancha, A., D. Rodriguez, F. Vega, S. Fuentes, A.M. Salazar, V. Hernan, V. Moreno, A. Baron (1995) Exposure to arsenic of the Atacameño population in Northern Chile. *International Association of Hydrological Sciences* 233, 141-146.

Schalscha E., I. Ahumada (1998) Heavy metals in rivers and soils of central Chile. *Water Science and Technology* 37 (8), 251-255.

Schulte E.E. (1995) Recommended Soil Organic Matter Tests. p. 52-60. In Sims, J.T. and A.M. Wolf (ed.). *Recommended Soil Testing Procedures for the Northeastern United States*. Northeastern Regional Pub. No. 493 (2nd edition). Agricultural Experiment Station Univ. of Delaware, Newark, Del.

Sepúlveda V., J. Vega, I. Delgado (2000) Exposición Ambiental a Plomo en Una Población de Niños de Antofagasta, Chile *Revista Médica de Chile* 128(2).

Standards Australia (1999) AS 4482.2-1999 Australian Standard: Guide to the Sampling and Investigation of Potentially Contaminated Soil. Part 2: Volatile Substances.

Standards Australia (2005) AS 4482.1-2005, Australian Standard: Guide to the Sampling and Investigation of Potentially Contaminated Soil. Part 1: Non-volatile and Semi-volatile compounds.

Standard Methods (1992) 3111 B Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Edition

Tchernitchin A., N. Lapin, L. Molina, G. Molina, N.A. Tchernitchin, C. Acevedo, P. Alonso (2006) Human Exposure to Lead in Chile. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 185, 93-139.

Teutsch G. (2002) Innovative site characterization approach under cost constraints. In: Bardos, P.(Ed.), Report of the NICOLE Workshop 'Dealing within certainties, innovation, legislation constraints', 18-19 April, ISE CNR (National Research Council of Italy), Pisa (Italy). p. 23 – 24.

Tomlinson P. K. (1971) NORMSEP: Normal Distribution Separation. Computer Program for Fish Stock Assessment, FAO Fish Tech. Papers 101 (FIRD/T101), FAO, Roma.

Tume P, J. Bech, B. Sepulveda, L. Tume, J. Bech (2008) Concentrations of heavy metals in urban soils of Talcahuano (Chile): a preliminary study. *Environmental Monitoring and Assessment* 140 (1-3), 91-98.

U.S. Environmental Protection Agency (EPA) (1989a) Exposure factor hand book. Office of Health and Environmental Assessment. EPA/600/8/8-89/043. Washington, DC (U.S.A.).

U.S. Environmental Protection Agency (EPA) (1989b) Risk assessment guidance for superfund: volume I: Human Health Evaluation Manual (Part A, Baseline Risk Assessment). Interim final. Office of Health and Environmental Assessment. EPA/540/1-89/022. Washington, DC (U.S.A.).

U.S. Environmental Protection Agency (EPA) (1991) Risk assessment guidance for superfund: vol.1 Human Health Evaluation Manual (Part B, Development o frisk-based preliminary remediation goals), Interim. EPA/540/R-92/003. Office of Emergency and Remedial Response, Washington, DC (U.S.A.).

U.S. Environmental Protection Agency (EPA) (1994) Method 3541: Automated soxhlet extraction.149

U.S. Environmental Protection Agency (EPA) (1996) EPA Method 3540C: Soxhlet extraction.

U.S. Environmental Protection Agency (EPA) (1996) Method 3050B: Acid digestion of sediments, sludges, and soils.

U.S. Environmental Protection Agency (EPA) (2005) Agency-wide Quality System Documents. Available online at http://www.epa.gov/quality1/qa_docs.html.

U.S. Environmental Protection Agency (EPA) (2002) Guidance for Comparing Background and Chemical Concentrations in Soil for CERCLA Sites Office of Health and Environmental Assessment. 540-R-01-003. Washington, DC (U.S.A.).

Weisman W. (1998) Analysis of petroleum hydrocarbons in environment media. Vol. 1. Total petroleum hydrocarbon criteria working group series. Association of American Railroads BP Oil Company. United States Air Force, Armstrong Laboratory, Occupational Medicine Division.

Wolf A., D. Beegle (1995) Recommended soil test for macronutrients. Recommended soil testing procedures for the northeastern United States. 2nd Edition. Northeastern regional publication N°493, USA.

Yukon Environment (2012) Soil Sampling Procedures at Contaminated Sites <http://www.env.gov.yk.ca/air-water waste>.

Zagal E., A. Sadzawka (2007) Protocolo de métodos de análisis para suelos y lodos. Universidad de Concepcion. Facultad de Agronomía. 103 pp.

ANEXO A

- Ficha tipo para la identificación del sitio de muestreo y anotaciones de los parámetros medidos

Corr.

Ficha de muestreo

Nombre proyecto: Fecha:.....

Localidad:

Coordenadas geográficas:

Propietario del terreno:

Muestreador:

Condiciones climáticas:

..... húmedas templadas secas
---------------	-----------------	-------------

Macrofauna y Mesofauna:

..... mucha común poca
-------------	-------------	------------

Pendiente del terreno:

..... pronunciada (>12%) moderada (3-12%) plana (<3%)
---------------------------	-------------------------	--------------------

Erosión:

..... severa moderada leve a nada
--------------	----------------	-------------------

Escorrentía:

..... rápida media lenta empozada
--------------	-------------	-------------	----------------

Vegetación:

..... densa espaciadaa usente
-------------	------------------	--------------

Viento:

..... fuerte brisa calma
--------------	-------------	-------------

Temperatura aire:

Temperatura suelo:

Corr.

Parámetros medidos en terreno

Cod.muestra							

Observaciones

ANEXO B

- Información sobre la normativa nacional e internacional.

INFORMACIÓN SOBRE LA NORMATIVA NACIONAL E INTERNACIONAL

1 Normativa nacional

Cuando se analiza el registro nacional de investigación, sorprende el escaso número de publicaciones científicas dedicadas al estudio y análisis de la contaminación de suelos en Chile. Esta falencia sin embargo, contrasta con el interés que manifiesta el Estado por crear una normativa que prevenga la contaminación y remedie suelos en Chile, que permita facilitar la identificación de sitios contaminados y finalmente otorgar una alternativa de utilización.

La promulgación, en enero del año 2010, de la Ley N°20.417, que modificó la ley N°19.300 de Bases Generales del Medio Ambiente, en el artículo 70, letra g, estableció que es deber del MMA “Proponer políticas y formular normas, planes y programas en materia de residuos y suelos contaminados, así como la evaluación del riesgo”

La base regulatoria chilena, en particular en el caso de los suelos, está evolucionando rápidamente a establecer normativas basadas en riesgo más que en valores determinísticos, como ha sido el proceso regulatorio hasta la fecha, para el caso de las normas de la calidad primaria del aire y el agua. La ausencia de regulación respecto a calidad de suelos impide realizar evaluaciones de impacto ambiental apropiadas cuando este compartimento está involucrado y, a través de ellas, establecer responsabilidades por daño ambiental cuando ello ocurra. Desde los años 1990, a partir de la Ley de Bases del Medio Ambiente, y su actualización en el año 2010, se han ido incorporando aspectos contenidos en la normativa internacional, como elemento de juicio para determinar probables impactos ambientales en el compartimento suelo y derivar a partir de ellos posibles riesgos para la salud humana.

En el año 2009, el Consejo Directivo de CONAMA aprobó la Política Nacional para la Gestión de Sitios con Presencia de Contaminantes, orientada a reducir los riesgos asociados a la salud de la población y al medio ambiente a través de una gestión coordinada y costo eficiente.

Posteriormente y, como consecuencia de estudios y evaluaciones preliminares realizadas a lo largo del país, el Ministerio de Medio Ambiente dictó el 2011 la Resolución Exenta N° 1690, complementada en el año 2013 por la Res.Ex. 406, aprobando la metodología para la gestión de suelos con potencial presencia de contaminantes.

Resolución Exenta 406/2013

La Resolución Exenta N°1690 que aprobó la metodología para la identificación y evaluación preliminar de suelos abandonados con presencia de contaminante, podría considerarse como uno de los primeros procedimientos metodológicos para el análisis de suelos contaminados. Ésta fue establecida como parte del cumplimiento del artículo 70, letra g) de la Ley N°20.417 y se divide en dos etapas denominadas Fase I y Fase II. Adicionalmente, en el año 2012, el Ministerio del Medio Ambiente complementó esta resolución con la publicación de la Guía Metodológica para la Gestión de Suelos con Potencial Presencia de Contaminantes.

Esta guía entiende como gestión de los sitios con presencia de contaminantes, al proceso asociado con las etapas de: identificación y confirmación de la presencia de contaminantes; evaluación de riesgos; y control, mitigación y seguimiento para la recuperación ambiental de estos sitios, en función de sus respectivos usos futuros.

La Fase I, tiene como objetivo la identificación y priorización de suelos abandonados con presencia de contaminantes.

Para ello es necesario recopilar la información del área de estudio de instalaciones o actividades abandonadas, identificar y georreferenciar los suelos potencialmente contaminados, priorizar los suelos de acuerdo al riesgo ambiental y la salud humana. Posteriormente, la aplicación de una ficha de inspección que considera desde la actividad productiva que generan la presencia del contaminante hasta el receptor, permite la elaboración de un listado priorizado de suelos abandonados con potencial presencia de contaminante.

La Fase II, consiste en la evaluación preliminar sitio-específica del riesgo. El primer procedimiento, considerado como investigación preliminar, es utilizar la información previamente desarrollada en la Fase I, para formular la hipótesis sobre la distribución de los contaminantes en el suelo abandonado. Este paso, requiere de la realización de diversos estudios históricos, geográficos, del medio físico y de los receptores, que permitan generar el desarrollo de un modelo conceptual. Finalmente una visita de reconocimiento permitirá evaluar la hipótesis en estudio y complementar la información existente.

Un segundo paso de esta Fase, denominado investigación confirmatoria, se llevará a cabo cuando las conclusiones del procedimiento anterior determinen la necesidad de continuar con las labores de investigación del suelo abandonado con presencia de contaminantes. Uno de los procedimientos determinantes en esta etapa es el desarrollo y ejecución de un plan de muestreo para evaluar las concentraciones del contaminante en el área de interés y definir el riesgo potencial del contaminante.

La Fase III, se desarrolla cuando, a partir de la investigación confirmatoria, se corrobora la existencia de un riesgo potencial o si se trata de una situación que compromete a poblaciones humanas y ecosistemas. Se inicia entonces una evaluación de riesgo ambiental y se determinan medidas de control, mitigación o reducción del riesgo (Figura 1).

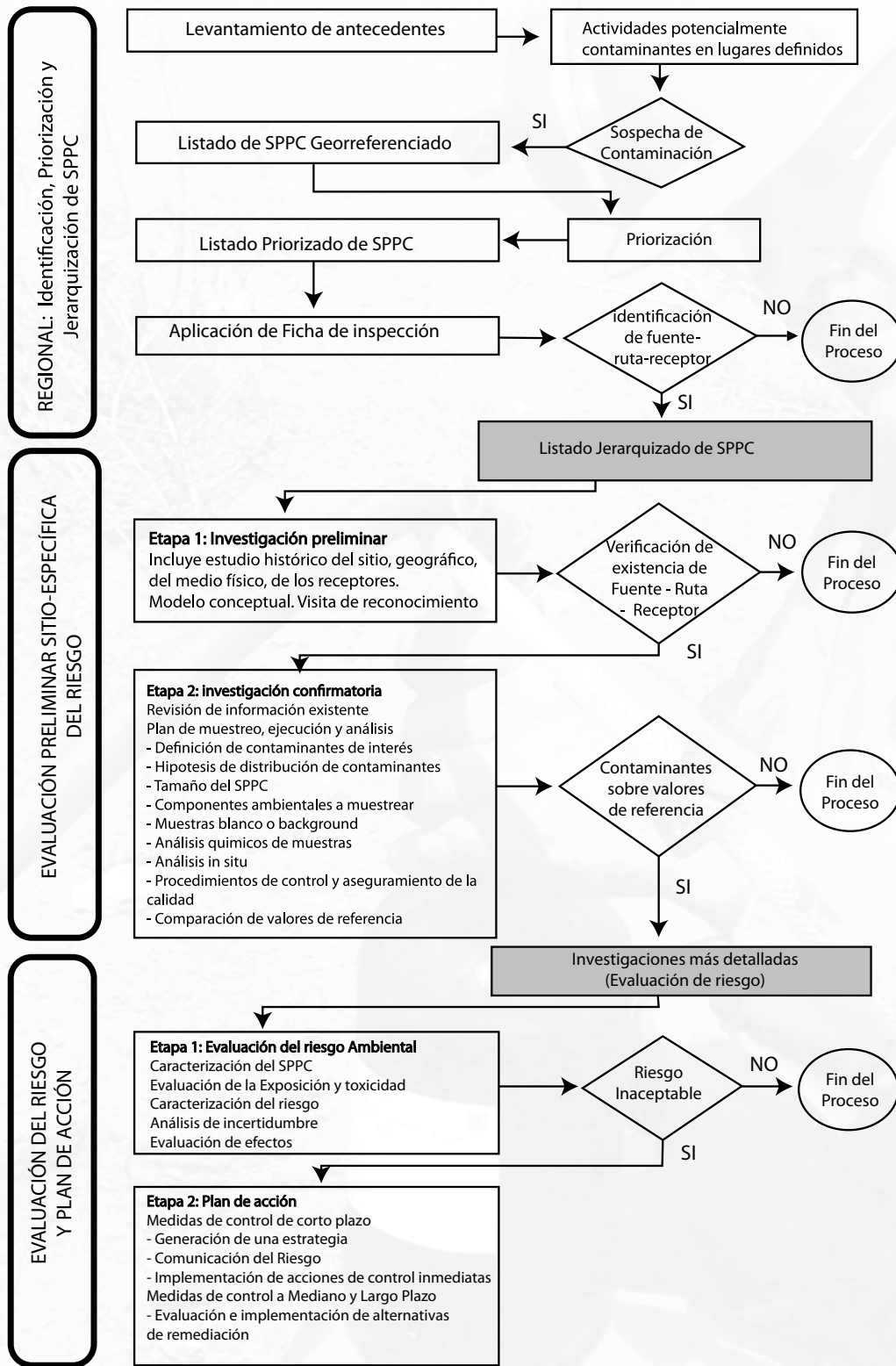


Figura 1: Esquema de las fases de investigación de un sitio contaminado (MMA, 2012).

Política Nacional para la Gestión de Sitios con Presencia de Contaminantes

Esta política surgió ante la necesidad de identificar, confirmar y controlar los sitios contaminados del país, con la idea de evaluar y minimizar los riesgos a la salud humana y al medio ambiente, pero también con la intención de armonizar esta preocupación con las actividades económicas necesarias para el desarrollo del país.

Esta política fue desarrollada en el marco de un Comité Intersectorial donde participaron activamente profesionales de diferentes instituciones con competencia en la materia, y fue aprobada por el Consejo Directivo de CONAMA el 25 de agosto del año 2009. Los lineamientos generales de la política incluyen:

- I.** Los criterios de identificación y evaluación requieren ser consensuados, sistemáticos y específicos de manera tal, que aseguren que la información pueda ser comparable en un respectivo nivel o etapa. Las bases de datos e información que se generen, a su vez, deben estar claramente estructuradas y responder a un diseño de registro estandarizado. Esto para facilitar su intercambio.
- II.** El proceso de control opera con decisiones caso a caso, y deben basarse en un enfoque de análisis de riesgo a la salud de la población y al medio ambiente. Los conceptos de control de riesgo deben vincularse a la sustentabilidad y a los requerimientos del uso del sitio.
- III.** La formación y capacitación metodología y especializada, tanto para las autoridades como para otros sectores, es un requisito previo para la gestión eficiente y apropiada de los sitios con presencia de contaminantes.
- IV.** La gestión de sitios con presencia de contaminantes debe realizarse en forma gradual, en diferentes niveles de evaluación que tomen en cuenta los conocimientos técnico-científicos más recientes y sobre la base de la priorización en función de la magnitud del problema.
- V.** La gestión de sitios con presencia de contaminantes requiere la interacción coordinada entre el sector público, sector privado y comunidad.

En términos generales el objetivo central de la política esta orientado a reducir los riesgos asociados a la salud de la población y al medio ambiente a través de un sistema de gestión coordinado y costo eficiente, y sus objetivos específicos plantean:

1. Identificar una institucionalidad para la Gestión de Sitios con Presencia de Contaminantes.
2. Fortalecer y armonizar el marco normativo para la Gestión de Sitios con Presencia de Contaminantes incluyendo su prevención.
3. Generar instrumentos de gestión sistemáticos y costo eficientes para la Gestión de Sitios con Presencia de Contaminantes.
4. Identificar y desarrollar las medidas de mitigación complementarias a la Gestión de Sitios con Presencia de Contaminantes.

5. Promover la difusión, formación, capacitación e investigación en materia de Gestión de Sitios con Presencia de Contaminantes.
6. Identificar y desarrollar instrumentos económicos para la Gestión de Sitios con Presencia de Contaminantes.
7. Diseñar e implementar un sistema de información para la Gestión de Sitios con Presencia de Contaminantes.
8. Promover una mayor conciencia y participación en la población en relación a la Gestión de Sitios con Presencia de Contaminantes.

El Ministerio del Medio Ambiente, a partir de 2013, inició un proceso de actualización de esta política, considerando sus avances y las recomendaciones establecidas por la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE).

2 Normativa Internacional sobre Determinación de Valores Background

Diversos protocolos para muestreo de suelos contaminados han sido establecidos por países como Suiza, Canadá y Estados Unidos. La aplicación de dichos procedimientos permite planificar un diseño de muestreo costo-tiempo eficiente para obtener una información confiable sobre la presencia y distribución de contaminantes. Para que esto sea posible, la representación de la heterogeneidad debe enfatizarse en el área de estudio junto con los procedimientos de pre-tratamiento de las muestras. Esto considera una planificación cuidadosa acorde con las circunstancias actuales (número de muestras, resolución espacial), la cuantificación de errores asociados a dichos procedimientos, y una relación razonable entre los costos y beneficios.

Una de las estrategias para la reducción de errores en el muestreo y pre-tratamiento de muestras se basa en los principios de la ISO 9000, donde se indica que lo principal es documentar el procedimiento realizado desde la planificación hasta la evaluación. Existen además otros requerimientos esenciales, tales como: personal calificado, uso de material adecuado, equipo e instalaciones, acreditación de laboratorios.

Para el caso de la estimación de los valores background de suelos a nivel internacional se han desarrollado metodologías que se encuentran basadas en los mismos principios que los mencionados anteriormente para el caso de la evaluación de sitios contaminados, esto es: evaluación y análisis de riesgos a la salud humana y a los ecosistemas, eficiencia costo-tiempo, representatividad, documentación de información y estandarización de métodos.

En los sub-capítulos posteriores se presenta un análisis de las metodologías desarrolladas en distintos países para el establecimiento de los valores background de sus suelos.

2.1 Alemania

De acuerdo a la metodología presentada por la Asociación Nacional para la Protección del Suelo (Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz, LABO), es posible de dividir en dos grandes etapas el proceso de establecimiento de valores background: Recolección de datos y Determinación de valores background tal como se presenta en Figura 2.

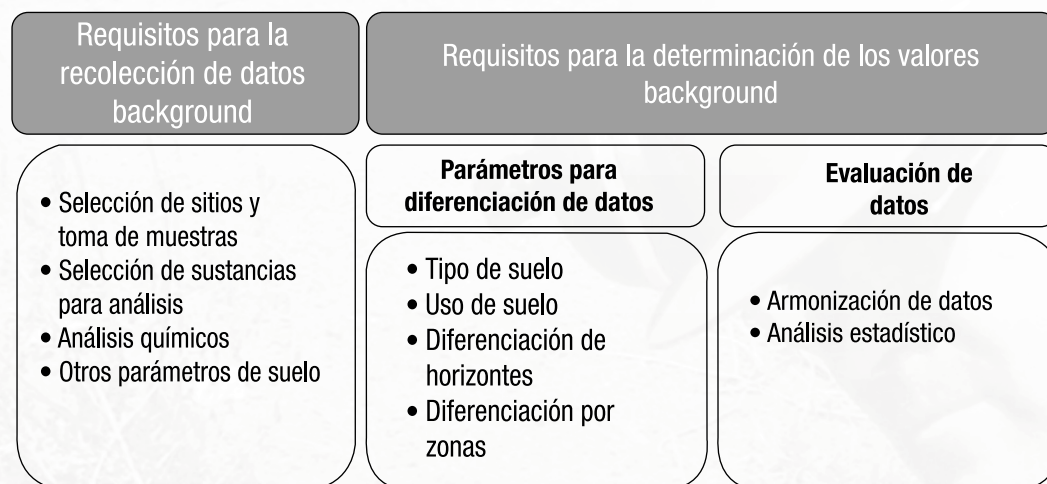


Figura 2: Esquema simplificado de la metodología sugerida por LABO (Alemania) para el establecimiento de valores background en suelo (adaptado de LABO, 2003).

2.1.1 Etapa 1: Recolección de datos

La recolección debe considerar los aspectos establecidos a continuación: (Es importante destacar que en el caso de existir bases de datos establecidas en programas anteriores de muestreo y evaluación de suelos, se sugiere incluirlos dentro de la evaluación para la derivación de los valores background).

• Selección de sitios y toma de muestras

La selección del sitio debe estar basada en una estrategia de muestreo, de modo de establecer una colección representativa de los niveles de base. En este sentido es posible basarse en la metodología para la preparación de patrones de muestreo sistemáticos y aleatorios (no sistemáticos) presentada en la norma DIN ISO 10381-1. Para los casos en que se cuente con información limitada, se hace recomendable establecer un muestreo sistemático orientado, de tipo cuadrícula para toda el área en evaluación.

Una vez se hayan identificado los sitios a evaluar, es necesario establecer un patrón básico de descripción del sitio, ya que el posterior análisis de los datos para la estimación de los niveles background en suelos debe ser establecido en base a sitios uniformes y adecuados al estudio en cuestión. Para mayores detalles al respecto se recomienda consultar el documento de "mapeo de suelos" presentado por el Grupo de Trabajo de Ciencias del Suelo en 1994 (Arbeitsgruppe Bodenkunde, 1994¹).

Los **métodos y técnicas de muestreo**, así como el manejo de las muestras de suelo tienen una influencia decisiva en el resultado de las investigaciones y, por lo tanto, también en su comparabilidad. Como fuente de orientación detallada al respecto, son sugeridos los procedimientos establecidos en las normas ISO DIN 10381-2, -4, -5 y DIN ISO 11464.

¹ Los tipos de suelo son jerárquicamente clasificados de acuerdo a sus unidades sistemáticas: compartimento (ej. suelos terrestres, suelos semiterrestres, suelos semisubhídricos y suelos subhídricos).

• Selección de sustancias para análisis

Como consideraciones generales, debe tenerse en cuenta que los niveles naturales de sustancias inorgánicas en suelos pueden haber sido fuertemente incrementadas por entradas antropogénicas. Si bien los niveles base de Ni y Cr en suelos dependen principalmente de la geología del material parental, las concentraciones de Zn, Pb, Cd y Cu (entre otros) son, particularmente en el caso de la superficie del suelo, fuertemente influenciadas por actividades antropogénicas.

En el caso de sustancias orgánicas, se estima que sus concentraciones naturales son en general irrelevantes, y que su presencia en suelos tiene (con las contadas excepciones de casos de actividad volcánica e incendios de bosques) principalmente un origen antropogénico.

La selección de las sustancias a analizar debe realizarse en base a la ocurrencia e importancia de éstas. Dentro de los puntos a considerar para la selección de sustancias o grupo de sustancias se tiene:

- i. Su distribución difusa en suelos, es decir, deben ser incluidas aquellas sustancias que no sólo sean parte de “hot spots” de contaminación producto de actividades puntuales industriales o humanas.
- ii. Su relevancia en rutas de exposición (suelo-agua subterránea, suelo-humanos, suelo-cadena alimenticia) utilizadas para las estimaciones de riesgo a la salud humana.
- iii. Toxicidad.

En el caso alemán, LABO sugiere que el establecimiento de valores background de suelos sea efectuado en base a las siguientes sustancias:

- **Sustancias inorgánicas:** As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Sb, Tl, Zn
- **Sustancias orgánicas:** PCB₆, PAH₁₆, B(a)P, HCH, HCB, PCDD/F

• Análisis químicos

Debe tenerse en consideración que las sustancias seleccionadas cuenten con procedimientos analíticos establecidos y de preferencia estandarizados, como por ejemplo la extracción con agua regia y/o (ii) el contenido total mediante digestión con ácido clorhídrico, para el caso de sustancias inorgánicas. En el caso de las sustancias orgánicas, pueden ser utilizados distintos métodos, mas se recomienda tener un estándar de aplicación.

Para ambos casos, para determinar los límites de detección y cuantificación de los análisis químicos, se sugiere utilizar los requisitos establecidos en la norma DIN 32 645.

2.1.2 Etapa 2: Determinación de valores background

• Parámetros para diferenciación de datos

Para el establecimiento de valores de referencia significativos a nivel nacional y regional, es necesario diferenciar los análisis en base a los parámetros presentados en Tabla 1.

Tabla 1: Parámetros para análisis de sustancias orgánicas e inorgánicas en suelos

	Horizonte de suelo		
	Horizonte base	Suelo superior	Suelo/superficie inferior
Sustancias inorgánicas			
Material parental	000	XXX	XXX
Uso de suelo	XXX	XXX	000
Tipo de área	XXX	XXX	---
Sustancias orgánicas			
Material parental	---	---	---
Uso de suelo	XXX	XXX	---
Tipo de área	XXX	XXX	---

xxx Se recomienda diferenciación / 000 En general, no es necesario diferenciar / --- Sin diferenciación

En cuanto a la diferenciación por **uso de suelo**, es recomendada la derivación de los valores básicos para los principales tipos de uso de la tierra cultivable, pastizales y bosques.

En el caso de **diferenciación por horizontes**, se recomienda diferenciar entre los siguientes grupos:

- Horizontes superiores del suelo
- Horizontes inferiores del suelo
- Horizontes de subsuelo

Evaluación de datos

El primer paso para la estimación de valores background en base a los análisis efectuados es la armonización de los datos, lo cual debe ser entendido como el proceso para crear un único conjunto de datos que cumplan con los requisitos de la derivación de los valores de fondo.

Como regla general, una armonización de datos conduce a una reducción más o menos pronunciada del tamaño muestral, pero es, sin embargo, esencial para obtener evaluaciones fiables. Para ello, una estrategia apropiada de armonización de datos debe contemplar los siguientes aspectos:

- Comprobar la integridad de los campos de datos basándose en los requisitos mínimos establecidos.
- Comparabilidad de las diferentes estrategias de muestreo, puntos de referencia, clasificaciones y métodos de análisis.
- Asegurar una distribución espacial suficiente de los puntos de muestreo.
- Identificar y eliminar los resultados atípicos de índices de contaminación.

El segundo paso es el análisis estadístico de los datos, de manera de identificar y eliminar los resultados de contaminación atípicos y extremos. Un método simple y robusto para la identificación de los valores atípicos y los valores extremos se muestra a continuación (ver también la norma ISO/CD 19258):

- Los **valores atípicos** son valores que sobrepasan o quedan por debajo de los percentiles 75 y 25 en más de 1,5 veces la distancia intercuartil (rango intercuartil = percentil 75-percentil 25), respectivamente.
- Los **valores extremos** son valores que sobrepasan o quedan por debajo de los percentiles 75 y 25 en más de 3 veces la distancia intercuartil, respectivamente.

Finalmente, se estiman los valores background, para lo cual LABO sugiere especificar los percentiles 50^a (mediana) y 90. Este cálculo debe hacerse en base a un número de pruebas mínimo de n=20. La mediana tiene la ventaja de que es insensible a los valores atípicos, y que con ello los valores "menores que el límite" puede ser adecuadamente evaluados.

2.2 Australia

Los estándares para el muestreo de suelo están particularmente basados en la *Guía para el muestreo e investigación de suelos potencialmente contaminados con compuestos no volátiles y semi volátiles (AS 4482.1) y compuestos volátiles (AS 4482.2)*. Esta guía provee una pauta para recolectar una cantidad de información suficiente y confiable, para la evaluación de un sitio potencialmente contaminado con compuestos no volátiles, semi-volátiles y volátiles (Figura 3).

El procedimiento en general consiste en una investigación preliminar que permite elaborar un plan de muestreo preliminar para confirmar la presencia de contaminantes y, de ser positiva su presencia, se realiza una investigación más detallada del sitio de estudio para diseñar una estrategia de muestreo, que considere los objetivos de la investigación, la distribución del contaminantes, los patrones de muestreo y los tipos de muestras más indicados a utilizar.

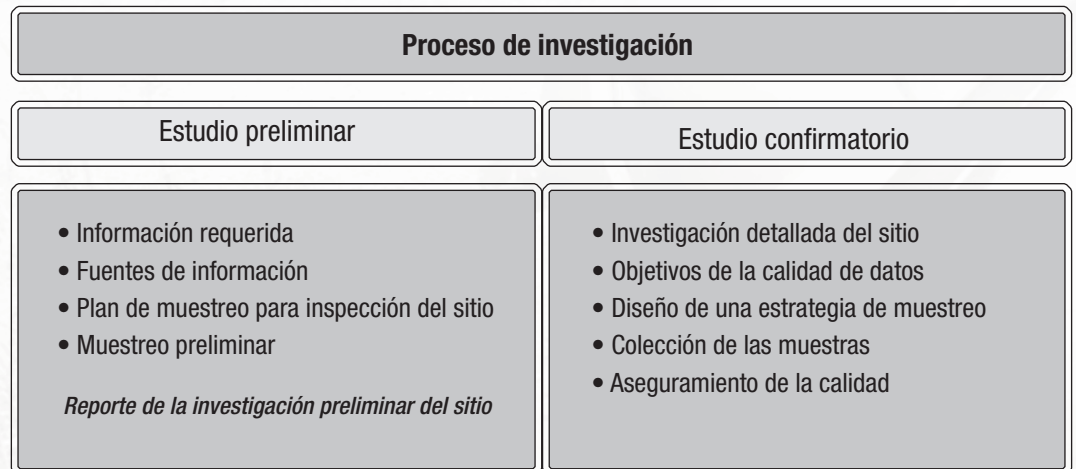


Figura 3: Procedimiento de investigación establecido en AS 4482.1.

Adicionalmente, la *Guía de muestreo de suelos compuestos en la evaluación y gestión de contaminación de suelos*, proporciona una ayuda para asegurar el uso adecuado de un muestreo compuesto de suelo.

Aunque la utilización de muestras compuestas reduce los costos analíticos y de muestro, la técnica tiene limitaciones que deberían ser consideradas. Entre ellas, la principal es que impide descubrir los puntos más contaminados, debido a que las submuestras con altas concentraciones de contaminante podrían ser enmascaradas debido a un efecto de dilución en el procedimiento de muestreo.

La guía además, describe las situaciones en las cuales el muestreo compuesto no debe ser utilizado. Entre ellas, cuando se requiera determinar la extensión de la contaminación, evaluar el riesgo a la salud, cuando los compuestos sean semi-volátiles y volátiles (como por ejemplo hidrocarburos aromáticos policíclicos), en suelos con alto contenido de arcilla, debido a las dificultades en la mezcla de muestras individuales, y en análisis de lixiviados.

La legislación australiana considera además un protocolo de muestreo de suelos acopiados² que serán dispuestos en otro lugar o eliminados. Este protocolo debe trabajarse en forma conjunta con los estándares AS 4482.1 y 4482.2. El procedimiento conduce, igualmente, a la obtención de información preliminar del sitio con el propósito de categorizar el sitio en dominios o pilas de almacenamiento que pueden tener una historia de contaminación similar o pueden estar constituidos por el mismo tipo de material. El protocolo señala distintos procedimientos de toma de muestra, dándole un mayor énfasis al número de muestras a tomar de acuerdo a procedimientos estadísticos, que dependen también del volumen de suelo acopiado. Un esquema general del procedimiento es señalado en la Figura 4.

² Industrial Waste Resource Guidelines: Soil Sampling

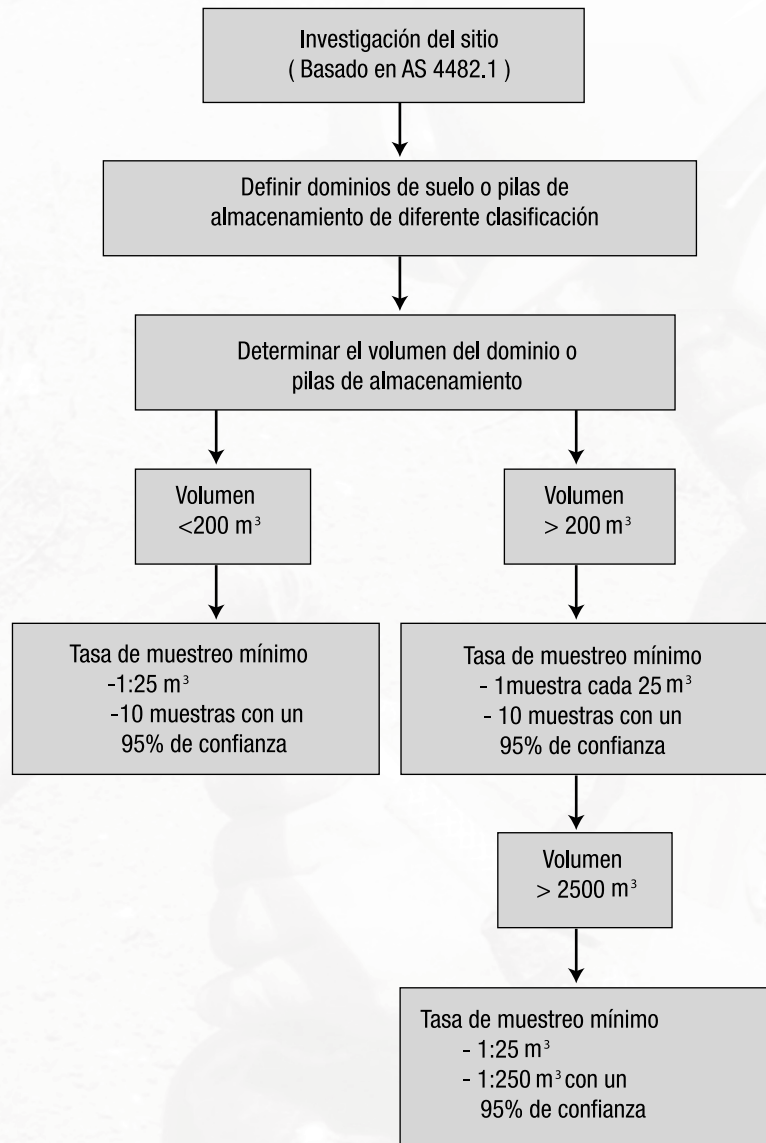


Figura 4: Determinación de la tasa de muestreo mínimo en el sitio.

2.3 Estados Unidos

La USEPA (Agencia de Protección Ambiental de los E.E.U.U), tiene varias guías e informes técnicos relativos a la determinación de niveles de referencia de contaminantes en suelo, a las técnicas de muestreo y de remediación de suelos. A continuación se indican algunas de las normativas estadounidenses que han sido consideradas en este análisis:

Soil Screening Guidance (SSG; Guía para el Monitoreo de Suelo)

Esta guía presenta un marco de trabajo para desarrollar Niveles de Monitoreo de Suelo (SSLs, en inglés), en base a un análisis de riesgo, para la protección de la salud humana. El marco de trabajo es flexible, basado en diferentes fases. La SSG se focaliza en una metodología simple para

el desarrollo de niveles de contaminantes sitio-específicos, los que no deben ser considerados estándares nacionales de limpieza (remediación), más bien deben ser considerados como una herramienta para facilitar la evaluación de suelos/sitios y ayudar a las autoridades a eliminar áreas, vías o químicos de preocupación en las Listas Nacionales de Sitios Prioritarios.

Description and Sampling of Contaminated soils, A field Pocket Guide (Descripción y muestreo de suelos contaminados; guía de terreno de bolsillo)

Esta guía describe los métodos de muestreo y técnicas que pueden ser usadas para i) un estudio preliminar del sitio, ii) para un estudio detallado de la caracterización de contaminantes de un sitio y iii) para la selección y diseño de las actividades de remediación. Esta guía se diseñó para ayudar al personal de terreno, durante una visita y muestreo de un sitio contaminado, indicando listas de chequeo de actividades y equipos e insumos necesarios para la realización de las actividades de muestreo. Inicialmente su estructura explica la naturaleza de los contaminantes en el suelo y por qué sería importante conocer la situación de la contaminación superficial del suelo. Entrega además una lista de parámetros básicos de caracterización del suelo, que deberían ser estudiados en cualquier muestra de suelo. Específicamente entrega algunos protocolos de análisis de parámetros en suelo, como el contenido de materia orgánica, olor, capacidad de intercambio catiónico (CIC), pH, potencial redox y otros, que fueron usados en la elaboración de la presente guía metodológica.

Guidance for Comparing Background and Chemical Concentrations in Soil for CERCLA Sites (Guía para la comparación de concentraciones basales y químicas en suelo, para sitios incluidos en la ley de Responsabilidad, Compensación y Recuperación Ambiental de los E.E.U.U.).

La USEPA desarrolló este documento para ayudar a la remediación de sitios contaminados, para la protección de la salud humana y disminuir el riesgo ecológico, mediante la estimación de valores background en los sitios de interés. En sentido estricto esta guía entrega una metodología para establecer Niveles de Monitoreo de Suelos (SSLs en inglés), para los contaminantes presentes en el suelo.

Los objetivos centrales de esta guía son:

- Entregar una guía práctica para la caracterización de concentraciones background en los sitios de interés de la política estadounidense.
- Presentar opciones para la evaluación de niveles background en comparación con los valores de un sitio contaminado.

El proceso central de esta guía sobre el monitoreo de suelo involucra los siguientes pasos:

- Desarrollo de un modelo conceptual del sitio (MCS).
- Comparar el modelo conceptual al escenario definido por los estándares.
- Definir las necesidades de colección de datos.
- Muestreo y análisis del suelo en el sitio en cuestión.
- Calcular niveles de monitoreo de parámetros sitio-específicos.
- Comparar concentraciones de contaminantes en los sitios, con los niveles de monitoreo.
- Determinar qué áreas del sitio requieren de un estudio mayor.

Parte de las indicaciones que aparecen en esta guía estadounidense han sido incorporadas en la presente Guía Metodológica.

2.4 Nueva Zelanda

En la legislación Neozelandesa, existe para los estándares de calidad para suelo la “Methodology for Deriving Standards for Contaminants in Soil to Protect Human Health-NZ”. Esta normativa surge debido al uso inconsistente y variable de valores sobre sitios contaminados, por lo que el Ministerio del Medio Ambiente de Nueva Zelanda, determinó desarrollar:

- Una metodología nacional basada en el riesgo, para la determinación de concentraciones de contaminantes protectivas de la salud humana.
- Un set de criterios numéricos para contaminantes prioritarios como ejemplo de una metodología nacional.
- Opciones de manejo y acción en los sitios que superan los valores críticos. El valor numérico puede:
 - Servir como una Etapa 1 (screening) o como un criterio de monitoreo, para evaluar si existe un riesgo potencial a la salud humana.
 - Cuando el valor numérico del criterio esta excedido, sirve como “criterio blanco” para muchas situaciones, por ejemplo para desarrollar mayor investigación sobre el riesgo en sitios específicos.

En esta legislación, el gobierno Neozelandés ha determinado estándares de suelo para contaminantes prioritarios; específicamente para el arsénico, boro, cadmio, cromo, cobre, plomo inorgánico, mercurio inorgánico, benzo (a) pireno, DDT, dieldrin, dioxinas, PCBs y pentaclorofenol.

Por otra parte, respecto del muestreo de sitios/suelos contaminados, existe la “Contaminated Land Management Guidelines No. 5”, del Ministerio del Medio Ambiente Neozelandés, la cual reúne gran parte de la información referente al muestreo de sitios contaminados.

El propósito de esta guía es promover una aproximación nacional consistente con la investigación y evaluación de sitios contaminados. Específicamente esta guía:

- Indica la mejor práctica que debería ser aplicada para el muestreo y análisis de los suelos en sitios donde existe o se sospecha que existan sustancias que impliquen un riesgo a la salud de las personas.
- Entrega una guía sobre los principios que deberían ser aplicados para la interpretación de la data obtenida.

Lo primero que se cubre son los principios de cómo conducir un plan de investigación y cómo establecer la mejor práctica que debería seguirse para el muestreo y análisis de suelos contaminados. La guía destaca cuatro principales áreas de investigación:

- Los principios de la investigación de suelo.
- Muestreo de suelo.
- Análisis de laboratorio.
- Conceptos básicos de interpretación de datos.

Esta guía establece que el primer paso en las investigaciones de suelo es establecer claramente los objetivos del muestreo. Éstos deben definir por qué y cómo están siendo colectadas las muestras y debe llevar a la formulación de la estrategia de muestreo (v.gr. donde coleccionar las muestras). Los objetivos de muestreo son sitio-específicos y dependerán del propósito de la investigación. Dentro de los más comunes objetivos de muestreo se incluyen:

- Establecer el tipo y la ubicación de la fuente de contaminación.
- Establecer la naturaleza, grado y extensión de la distribución de la contaminación (tanto en la vertical como en superficie).
- Verificar que la contaminación en el sitio se ha reducido por debajo de un valor establecido.
- Determinar la naturaleza del material, para la caracterización del residuo.
- En algunos casos puede ser apropiado establecer diferentes objetivos de muestreo para diferentes áreas dentro de un sitio. Esto muchas veces se denomina muestreo estratificado.

Respecto de la planificación del muestreo, la guía neozelandesa sugiere considerar los siguientes puntos:

- Propósito de la investigación.
- Objetivos de muestreo.
- Información sobre el sitio (ubicación, historia, modelo conceptual con los contaminantes identificados).
- Patrón y estrategia de muestreo a ser usada.
- Requerimientos para el muestreo de parámetros in-situ.
- Ubicación, profundidad, tipo y número de muestras a ser colectadas.
- Métodos de muestreo a ser utilizadas.
- Orden de la toma de muestras (e.g. evitar contaminación cruzada).
- Control de calidad.
- Procedimientos de descontaminación.
- Manipulación y preservación de la muestra.
- Transporte de la muestra y tiempos de preservación.
- Detalles de contacto del laboratorio encargado de los análisis químicos.

En cuanto a la selección del patrón de muestreo la guía, de forma similar a la de otros países, indica la aplicación de los siguientes tipos (Figura 5):

- Juicio experto.
- Sistemático.
- Estratificado.

Muestreo juicio experto: es un modelo de muestreo selectivo, en el cual la localización de los puntos de muestreo se realiza basándose en el conocimiento previo que se tiene de la distribución de la contaminación, a través de la historia del sitio, evidencia empírica o por juicio profesional. La guía recomienda usar el juicio experto sólo cuando hay información confiable sobre el sitio. El juicio experto puede ser usado para:

- Entregar información sobre qué químicos pueden estar presentes en relación a las actividades previas que se han desarrollado en un sitio particular.
- Confirmar la presencia de un nivel de contaminación en una localidad específica.
- Generar información tipo “screening” que ayude a desarrollar investigaciones subsecuentes.

La ventaja de este tipo de muestreo es que es menos costoso que un diseño estadístico y puede ser más fácil de implementar. Una limitación importante, sin embargo, es la introducción de un sesgo por el patrón de muestreo. Por este mismo motivo un muestreo de este tipo no puede ser aplicado para la validación del muestreo, siendo recomendable usar un tipo de muestreo diseñado estadísticamente.

Muestreo sistemático: también conocido como muestreo en grilla, es una estrategia de muestreo basada estadísticamente, en la cual las muestras son localizadas a intervalos regulares a través del sitio de muestreo, sobre el patrón de una grilla regular. Los tipos de grilla pueden ser cuadrados, triangulares, radiales o con algún otro patrón regular.

Muestreo estratificado: en este tipo de muestreo, el sitio es dividido en sub-áreas que no se traslapan. Se espera que estas sub-áreas representen segmentos del área a muestrear, uniformes respecto de las características del suelo. Los puntos de muestreos son seleccionados en forma sistemática. El número de muestras en cada sub-área debe ser proporcional al tamaño relativo. Algunas características que deben ser consideradas para la selección de las sub-áreas, incluyen:

- Características geológicas.
- La historia del sitio.
- La distribución lateral o vertical de la contaminación.

Generalmente, este tipo de muestreo se utiliza para investigar grandes y complejos sitios o cuando una determinada área puede ser sub-dividida sobre la base de pasados niveles de contaminación (e.g. cuando se tiene un buen conocimiento de la historia del sitio).

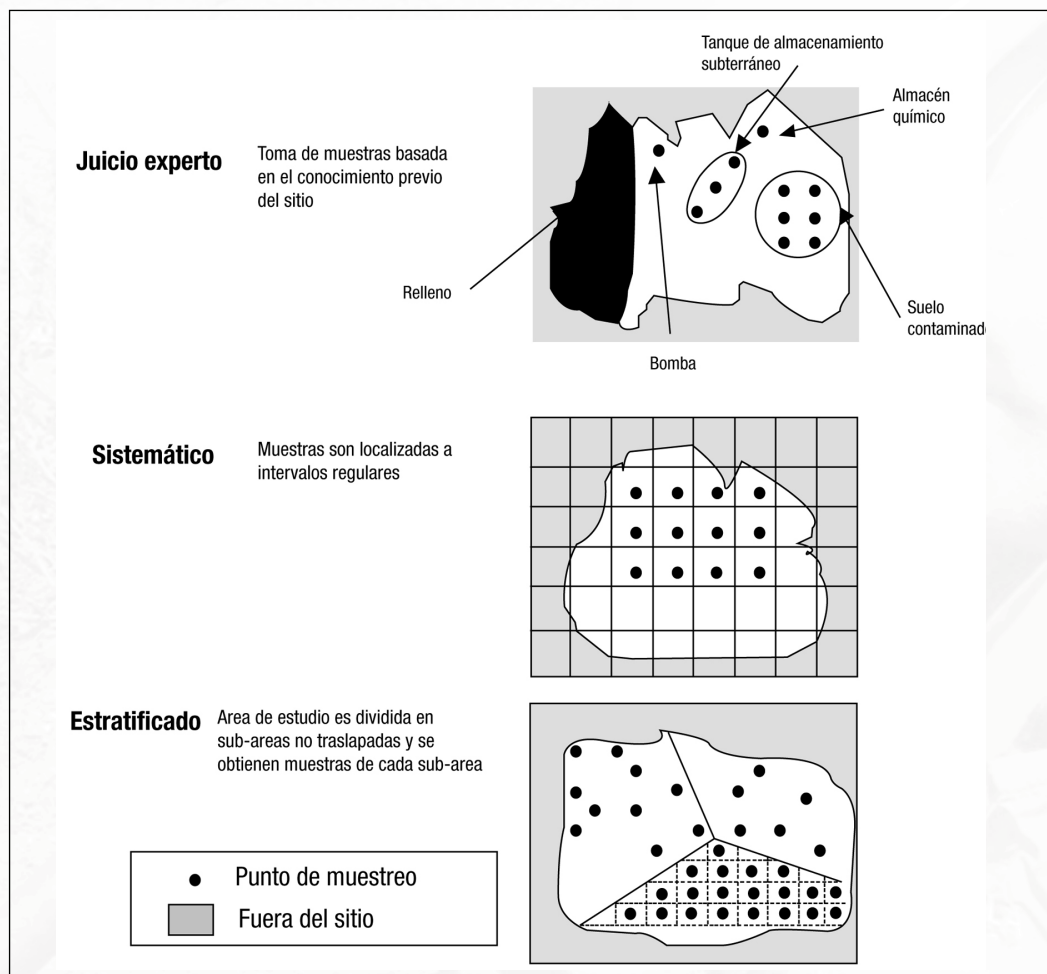


Figura 5: Patrones de muestreo considerados por la Guía Neozelandesa para el muestreo de suelo/sitios contaminados.

En cuanto a las técnicas de muestreo de suelo, la guía neozelandesa establece que los métodos, equipos y técnicas a utilizar, dependerán obviamente de los objetivos de la investigación y de los fondos disponibles para el muestreo. De forma general indica algunos equipos y técnicas, como:

- Muestreo superficial y subsuperficial (somero).
- Muestro a través de auger.
- Muestreo en calicata.
- Muestreo a través de perforaciones.

Establecimiento de muestras background, según la guía Neozelandesa

Para esta guía, las muestras background son colectadas en el área cercana al sitio de estudio, pero que sin embargo, no se encuentra afectada por la fuente de contaminación. Las muestras background son usadas como un punto de referencia para representar un suelo natural no perturbado, obtenido desde la superficie del suelo o cercano a la superficie del suelo. En la práctica, la obtención de una muestra background “verdadera” puede ser muy difícil, debido a que

los sitios cercanos al sitio de estudio, pueden tener otras fuentes de contaminación antropogénica.

Las muestras background ayudan a visualizar si los contaminantes presentes en un sitio, se deben a los efectos propios de una intervención antrópica o si corresponden mas bien, a niveles naturales. El establecimiento de las localidades adecuadas para la toma de muestras background, debería basarse en:

- Geología del sitio (concentraciones background de metales, muchas veces esta relacionada al tipo de roca madre).
- Historia del sitio (debería indicar si existe alguna alteración en la zona).
- Topografía (no se debería tomar la muestra desde áreas bajas como surcos, ni desde áreas de mayor altura).

En Nueva Zelanda, algunos consejos regionales poseen información sobre los niveles background de contaminantes comunes (generalmente metales), en los principales tipos de suelo de sus regiones.

2.5 Organización de las Naciones Unidas (ONU)

FAO

La FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación), elaboró en el año 2000 un manual para la Evaluación de la Contaminación del Suelo: Manual de Referencia. En este manual, la FAO se preocupa fundamentalmente del tema de la contaminación de suelos con plaguicidas agrícolas, entre ellos los insertos en el Convenio de Estocolmo. Dada la naturaleza de estos compuestos (de origen preferentemente antropogénico), los valores background no debieran existir. Sin embargo, se reconoce que para algunos contaminantes persistentes y ampliamente distribuidos en el ambiente, pueden establecerse valores background sobre la base de niveles observados en suelos donde no se han utilizado estos plaguicidas localizados en áreas remotas fuera de la influencia directa de zonas de aplicación de plaguicidas.

Las recomendaciones son muy genéricas, poniendo énfasis en como tomar de manera apropiada las muestras y en un árbol de decisión basados en los resultados observados de los niveles de contaminación en el suelo y en las aguas subterráneas, en el caso particular de un derrame de plaguicidas.

Otros organismos internacionales

Organismos internacionales como el PNUMA y la OECD, no tienen metodologías o guías de determinación de valores background para contaminantes en suelo. Sin embargo, la Unión Europea ha desarrollado una directiva para la determinación de valores background de elementos traza para suelos (Gawlick & Bidoglio, 2006). El enfoque de la Unión Europea es complejo en el sentido que determinan valores background basados en datos disponibles de concentración de elementos traza en suelos superficiales, considerando criterios de pH y textura, esto implica realizar estudios de datos disponibles. Sin embargo, no es posible encontrar en la literatura abierta ningún documento o reglamentación guía sobre este particular.

2.6 Suiza

La ley relativa a la protección del medio ambiente en Suiza establece que es requisito esencial conocer el contenido de contaminantes en el suelo para protegerlo de forma efectiva a través de medidas eficaces. Dentro de estas medidas, el monitoreo es un procedimiento esencial para mantener la fertilidad del suelo y proteger a las personas, animales y plantas. Bajo este contexto, se establece una red nacional de monitoreo de suelos (NABO³) que permite evaluar el estado y las tendencias a largo plazo de concentraciones de contaminantes en el suelo debido a la entrada de químicos de origen antropogénico.

Con el fin de estandarizar el muestreo para monitoreo de suelos contaminados, SAEFL⁴ elabora un manual de muestreo y pretratamiento para el monitoreo de suelos contaminados, que permite establecer una metodología dirigida principalmente a las autoridades para ayudar a la toma de decisiones, pero que también puede ser usado por ingenieros y consultoras ambientales.

Este manual está dirigido particularmente para situaciones en la que se requiera de monitoreo y observación de suelos contaminados, cuando se excedan los valores de referencia generando un riesgo para la fertilidad del suelo, plantas, animales y humanos asociados a suelos fértiles o cuando se requiera de una evaluación de suelos excavados para usos adicionales. Los alcances de este manual es que sólo aplica cuando, una vez definido el sitio contaminado, este impacte sobre suelos y afecte a humanos, animales y plantas. No obstante, el manual no aplica cuando otros impactos estén relacionados con los sitios contaminados, como por ejemplo, impacto a aguas subterráneas y superficiales, o aire interior y exterior. Una síntesis del procedimiento establecido en este manual se describe en la Figura 6.

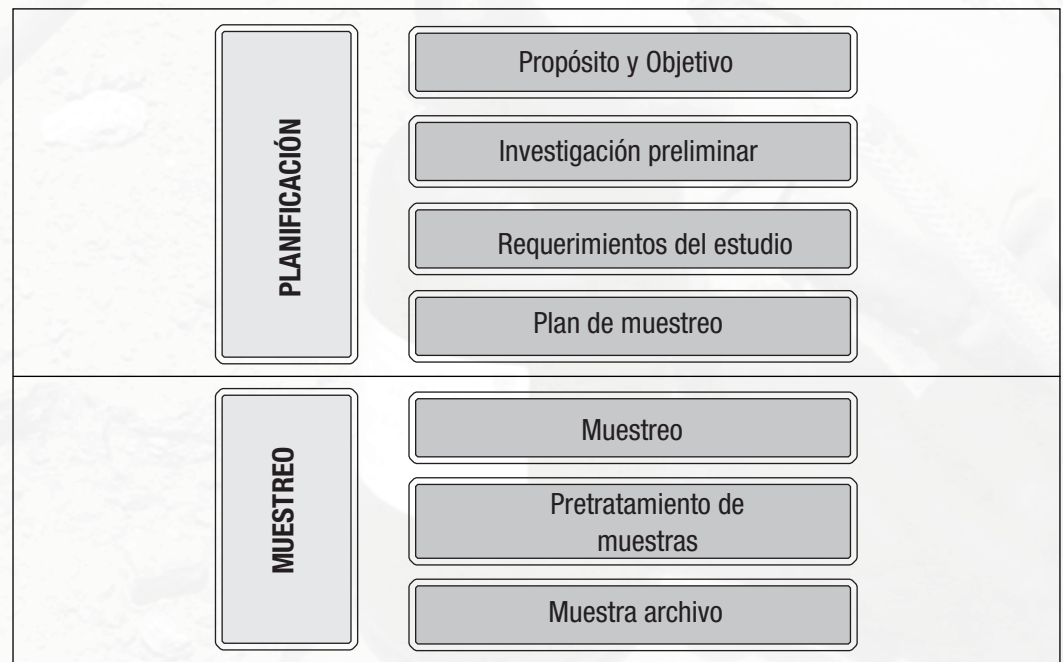


Figura 6: Procedimiento para muestreo y pretratamiento de muestras.

³ Nationales Bodenbeobachtungsnetz

⁴ Swiss Agency for the Environment, Forests and Landscape

Planificación

Establecer el problema y los objetivos es el paso esencial para la planificación del muestreo. El planteamiento del problema se basa en información preliminar que puede ser recopilada en el área de monitoreo y a través de su historia de contaminación y uso. Esto puede incluir una búsqueda bibliográfica y entrevistas de campo. Puede ser propuesta una hipótesis de contaminación, lo que permitiría evaluar si existe un riesgo significativo para la fertilidad del suelo y/o para humanos, animales y plantas.

Una vez obtenida la información preliminar, es necesario establecer los requerimientos del estudio para lograr los objetivos propuestos. Dentro de los criterios para determinar los requerimientos del estudio debe considerarse el número de sitios a muestrear, replicabilidad de los resultados, descripción y caracterización de suelos, contaminantes involucrados y métodos de análisis, valores de interés (media, máximos y mínimos), interpretación de datos, evaluación de hipótesis, entre otros.

Todos los procedimientos para cumplir estos requerimientos deben ser registrados en un plan de muestreo, lo que asegura un procedimiento práctico, acorde en lo posible con los requerimientos teóricos.

Un plan de muestreo considera la delimitación de las zonas de muestreo en un mapa a una escala adecuada y los patrones de muestreo a utilizar. Destacando que el uso de un patrón no representativo podría producir resultados erróneos y una falsa interpretación. Adicionalmente, el plan de muestreo requiere definir el tipo (simple o compuesta), la cantidad y la profundidad a la que será tomada la muestra.

La profundidad de la muestra constituye un elemento importante en el plan de muestreo, debido a que la Ordenanza relacionada a los impactos en el suelo (OIS) de la Federación Suiza (SAEFL, 2001)⁵, establece que los valores de referencia para distintos escenarios, dependen de la profundidad. Para el caso del plomo por ejemplo, el contaminante debe ser analizado en los primeros 20 centímetros de profundidad cuando el uso es agrícola o de jardines, mientras que para parques infantiles es necesario analizar los primeros cinco centímetros de profundidad.

Muestreo

El muestreo debe llevarse a cabo de la manera más ajustada al plan de muestreo y cualquier variación debe ser debidamente documentada, para que este procedimiento pueda ser reproducible.

Una vez obtenida la muestra, se recomienda almacenarla en contenedores herméticamente cerrados para evitar contaminación. En el laboratorio, las muestras deben ser refrigeradas a 4°C, tratando de que los análisis no demoren más de 10 días, después de la toma de muestra. No obstante cada parámetro tendrá un contenedor y forma de preservación específica, para su transporte al laboratorio. Posteriormente, estas deben ser secadas y tamizadas para los análisis químicos. Las muestras de archivos deben ser secadas y almacenadas en envases limpios, sellados herméticamente y etiquetados.

⁵ SAEFL, Commentary on the Ordinance of 1 July 1998 relating to impacts on the soil (OIS), 44 pages, Bern (2001).