

Elementos minoritarios extraídos con DTPA y Mehlich-3 en suelos dedicados a cultivo, pradera y monte

Minority elements extracted using DTPA and Mehlich-3 in soils dedicated to culture, grassland and forest

SANDE FOUZ, P¹.; MIRAS AVALOS, J.M¹.; De ABREU, C.A². & PAZ GONZÁLEZ, A.¹

Abstract

This work assesses available contents of different elements on the surface horizons of 20 plots in the River Valiñas catchment (A Coruña) dedicated to different land uses (cultivated, grassland and forest). The available element contents were analysed using DTPA and Mehlich-3. Analyzed elements were Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd, Cr and Ni using both techniques. Mean values of the different elements in surface horizons of cultivated and forest soils were, respectively, 110.1 and 82.22 mg/kg for Fe, 16.39 and 12.21 mg/kg for Mn, 1.55 and 0.12 mg/kg for Cu, 4.64 and 1.08 mg/kg for Zn, 2.87 and 1.98 mg/kg for Pb, 0.12 and 0.09 mg/kg for Cd, 0.002 and 0.004 mg/kg for Cr and 0.18 and 0.16 mg/kg for Ni obtained by DTPA. Mehlich-3 measured concentrations on soils developed over granodiorite ranged from 107.15 to 358.77 mg/kg for Fe, from 3.86 to 170.09 mg/kg for Mn, from 0.14 to 6.06 mg/kg for Cu, from 1.15 to 30.16 mg/kg for Zn, from 2.60 to 32.12 mg/kg for Pb, from 0.04 to 0.29 mg/kg for Cd, from 0.001 to 0.40 mg/kg for Cr and from 0.00 to 0.54 mg/kg for Ni. The results seemed to indicate an enrichment of some of these elements, such as copper and zinc, on the agricultural soil surface horizons in relation with those of the forest soils.

Key words: available elements, Mehlich-3, DTPA, agroforestry catchment, heavy metals, granodiorite, schists.

(1) Facultad de Ciencias. Universidade da Coruña. Campus de A Zapateira s/n. 15071, A Coruña.
(2) Centro de Solos e Recursos Ambientais. Instituto Agronômico de Campinas. Av. Barao de Itapura 1482, Caixa Postal 28, 13001-970. Campinas-SP. Brasil

INTRODUCCIÓN

El suelo es un material que ha sufrido diversos procesos químicos desde su formación a partir de la roca madre. Estos procesos, englobados en la meteorización de una forma general y en los procesos de formación del suelo de una forma particular, afectan de una manera diferenciada al contenido de elementos químicos del mismo, tanto macro como micronutrientes y metales pesados. Todos los procesos geológicos o de meteorización físico-química pueden producir desplazamiento de elementos, originando pérdidas de algunos y concentración relativa de otros (BERROW & MITCHELL, 1980; WHITE & ZASOSKI, 1999).

Los suelos difieren bastante en cuanto a la concentración de elementos que contienen, dado que cada tipo de suelo presenta una serie de propiedades que interfieren en su comportamiento. La obtención de determinadas cantidades de uno u otro elemento está muy condicionada por la dinámica del sistema edáfico, por el material de partida, el clima, la vegetación y la ubicación geográfica (DAVIES, 1980; MA *et al.*, 1997).

En la actualidad, el estudio de elementos químicos, sobre todo metales pesados en suelos de áreas industriales, es de gran interés en numerosos trabajos de investigación. No sucede lo mismo con suelos de áreas no industrializadas o suelos naturales que pueden presentar valores elevados en determinados elementos, a causa de la propia litología del lugar o de contaminaciones exógenas (CARIDAD CANCELA, 2002).

Resulta primordial conocer el contenido total de elementos de un suelo ya que permite hacer una apreciación sobre la abundancia y distribución de éstos, auxiliando a la caracterización del suelo, así como evaluar la fracción disponible para las plantas para orientar o, incluso, predecir deficiencias o excesos de elementos en un suelo dado. No obstante, el análisis de éstos puede resultar muy complejo

debido, entre otros aspectos, a las bajas concentraciones en las que pueden hallarse.

Se han utilizado varios extractantes para evaluar los elementos en los suelos, comprobándose que la forma química del elemento y las características del suelo afectan a la facilidad para su extracción (BERROW & MITCHELL, 1980).

Todos los elementos del suelo presentan semejanzas y diferencias en su comportamiento, estando fuertemente afectados por la reacción del medio (acidez o basicidad), por la adsorción a los coloides inorgánicos y orgánicos, o bien pueden estar sujetos a reacciones redox. Por ello, no es sorprendente que los diversos métodos existentes y sus variantes conduzcan a resultados distintos dificultando su interpretación. Sería razonable suponer que el éxito o fracaso del análisis estaría asociado con la adecuada elección de la solución o proceso de extracción (RAIJ *et al.*, 2001).

Se acepta que el uso del contenido total en elementos nutritivos como criterio para evaluar o estimar la disponibilidad de los mismos en el suelo puede no ser satisfactorio, lo que es particularmente cierto en el caso del horizonte superficial de los suelos agrícolas ya que recibe frecuentes dosis de fertilizantes y enmiendas. Por ello se utilizaron dos soluciones extractantes, el agente quelante DTPA y la solución ácida Mehlich-3 con el objetivo de evaluar, en términos aproximados, la disponibilidad de algunos elementos nutritivos.

Tanto la solución DTPA como Mehlich-3 se consideran idóneas para conocer la disponibilidad de los oligoelementos hierro, manganeso, cobre y zinc (RAIJ *et al.*, 2001). Además, se acepta que los extractantes multielementales permiten conocer el contenido que se puede movilizar fácilmente de metales pesados como plomo, cadmio, cromo y níquel. Por último, la extracción con Mehlich-3 puede ser utilizada para evaluar el contenido en macronutrientes como fósforo y calcio (MEHLICH, 1984; SIMS, 1989).

La solución extractante Mehlich-3 permite conocer la biodisponibilidad de los macro-

nutrientes calcio y fósforo y los micronutrientes hierro, manganeso, cobre y zinc; también se pueden determinar los elementos cromo, plomo, cadmio y níquel, al igual que con el agente quelante DTPA.

Diversos autores (MEHLICH, 1984; CARIADAD CANCELA, 2002) han puesto de manifiesto que el contenido de calcio extraído con Mehlich-3 es muy similar al calcio determinado por el método del acetato amónico a pH 7.

El objetivo de este trabajo fue determinar los contenidos disponibles de elementos minoritarios usando dos soluciones extractantes (Mehlich-3 y DPTA) en suelos dedicados a distintos usos en la cuenca del río Valiñas y observar las diferencias existentes entre los contenidos de distintos elementos en función del uso del suelo.

MATERIAL Y MÉTODOS

El estudio se llevó a cabo en la cuenca del río Valiñas, afluente del río Mero, localizado en la provincia de La Coruña a pocos kilómetros al sur de su capital. La cuenca estudiada abarca una superficie de 36,3 km². En la cuenca del río Valiñas se encuentran materiales

predominantemente graníticos. El 35% del área estudiada se dedica a policultivos en rotación, el 20% a pradera y el 45% restante a monte. La cuenca del río Valiñas ha sufrido una intensa transformación por la actividad del hombre.

Dentro del área cultivada la mayor parte de la superficie está ocupada por maíz en rotación con cereal de invierno o por la sucesión maíz-barbecho; la superficie dedicada a patatas y cultivos hortícolas ocupa una extensión menor. Con frecuencia las praderas son antiguas praderas naturales que ocupan las partes más bajas del relieve sobre suelos hidromorfos. En los suelos de monte predomina el eucaliptal, siendo también frecuentes los pinares y ocupando los robledales extensiones menores; se ha comprobado que, actualmente, algunos terrenos dedicados a uso forestal previamente estuvieron ocupados por cultivos.

La población se encuentra dispersa en pequeñas aldeas como es habitual en Galicia. En general, se carece de redes de saneamiento y sistemas de depuración, de tal modo que, con frecuencia, las aguas residuales son vertidas directamente en el sistema acuático superficial (SANDE FOUZ, 2005).



Fig. 1. Vista de la cuenca estudiada.

El muestreo se efectuó en 20 parcelas y se limitó al horizonte superficial (profundidad de 0-15 cm). Nueve de las 20 muestras recogidas se tomaron en suelos de cultivo, seis en suelos de monte y cinco en suelos de prado. El número de muestras tomadas en cada dedicación está en relación con el porcentaje que ocupan cada una de ellas en la cuenca. Las muestras se recogieron en tres días, entre el 12 de febrero y el 18 de abril de 2004. La mayor parte de las muestras, 17 sobre 20, corresponden a materiales desarrollados sobre granodiorita y las tres restantes a suelos sobre esquistos.

Las muestras se tamizaron a través de una luz de malla de 2 mm para separar las gravas de la tierra fina. En esta fracción se realizaron los análisis de los elementos disponibles mediante DTPA y Mehlich-3 (SOLTANPOUR & SCHWAB, 1976; LINDSAY & NORWELL, 1978; RAIJ *et al.*, 2001; SPAC, 1992; MEHLICH, 1984).

El método DTPA (ácido dietilenotriaminopentaacético) está entre los más eficaces para evaluar la disponibilidad de los micronutrientes y metales pesados en muestras de suelos debido a que resulta un método económico, reproducible, fácilmente adaptable a las operaciones rutinarias de laboratorio y, además, los procedimientos para la preparación y extracción de las muestras están estandarizados (SOLTANPOUR & SCHWAB, 1976). El principio del método usando la solución de DTPA pH 7,3 desarrollado por LINDSAY & NORWELL (1978) es la complejación de los metales. El agente quelante reacciona con los iones libres de los metales en solución formando complejos solubles, lo que resulta en una reducción de la actividad de los metales libres en solución. Debido a esto, los iones son desorbidos de la superficie del suelo o se disuelven de la fase sólida para reabastecer a la solución del suelo. La cantidad de metal quelado que se acumula en la solución durante la extracción depende de la actividad de esos iones libres en la solución del suelo, de la capacidad del suelo para reabastecer a la solución, de la estabilidad del quelato y de la capa-

cidad del quelante en competir con la materia orgánica por el ión (RAIJ *et al.*, 2001).

El DTPA, formulado como $(\text{CHO-COCH}_2)_2\text{N}(\text{H}_2)_2$, se preparó disolviendo 7,84 g de DTPA (0,005 mol l⁻¹) en agua destilada, agitando primero manualmente y luego con agitador para agilizar la disolución. Se adicionaron 60 ml de trietanolamina (TEA) y 5,88 g de CaCl_2 . Se transfirió todo el contenido a un matraz de 4 l y se enrasó con agua. Posteriormente, se corrigió el pH de la disolución con, aproximadamente, 30 ml de HCl 6 N hasta alcanzar un valor de pH de 7,3. Para realizar la extracción se tomaron 20 cm³ de TFSA en frascos de polietileno, se adicionaron 20 ml de la disolución extractora mediante dispensador, se taparon los frascos con parafilm o tapones de polietileno, se dispusieron en bandejas de aluminio con capacidad para 30 frascos y se agitaron durante 2 horas con rotación a 240 rpm en agitador circular horizontal. Conviene tener en cuenta que factores como el tiempo de agitación, la velocidad de agitación y la forma de extracción influyen en la cantidad de metales extraídos. De ahí que estos factores deben ser estandarizados en cada laboratorio o los niveles críticos para cada micronutriente podrían verse afectados. Pasado el tiempo, se filtró la suspensión por gravedad, con papel de filtro Whatman n° 42 y en el filtrado se determinó el Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Ni, Cr y Cd mediante espectrómetro de emisión atómica, ICP-AES, modelo Jobin Yvon JY 50-P. Los resultados vienen expresados en mg/kg tanto para el caso de los micronutrientes (Fe, Mn, Cu y Zn) como para el caso de los metales pesados (Cd, Cr, Ni y Pb).

La extracción y determinación de los elementos por este procedimiento es aplicable en un amplio rango de pH, de ácido a básico (SPAC, 1992). Para preparar dicha solución (MEHLICH, 1984) se emplearon como reactivos el nitrato amónico (NH_4NO_3), el fluoruro amónico (NH_4F), el ácido nítrico (HNO_3), el ácido acético glacial (CH_3COOH) y el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) formulado

como $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$. En el procedimiento Mehlich-3, el fósforo es extraído por medio de una reacción que tiene lugar entre el ácido acético y componentes con flúor. Los cationes cambiables (calcio, magnesio, sodio, potasio) son extraídos debido a la acción de los nitratos de amonio y el ácido nítrico. Finalmente, los micronutrientes (hierro, cobre, manganeso y zinc) son extraídos por medio del NH_4 y del agente quelante EDTA.

Para llevar a cabo este procedimiento, primeramente, se prepara la disolución de fluoruro/EDTA, adicionando en un matraz de 1 l, 600 ml de agua, 138,9 g de NH_4F y 13,5 g de EDTA, mezclando y completando el volumen hasta un litro con agua destilada. A continuación, y utilizando un matraz de 5000 ml, se añaden 4000 ml de agua y 100 g de NH_4NO_3 y se disuelve. Se transfieren 20 ml de la disolución fluoruro/EDTA y, con la ayuda de un agitador se facilita la disolución de los componentes añadidos. Se incorporan 57,5 ml de ácido acético y 4,1 ml de ácido nítrico concentrado. Se complementa el volumen para 5000

ml con agua desilada y se determina el pH de la disolución hasta alcanzar un valor de 2,5 añadiendo NaOH. Para llevar a cabo la extracción se toman 5 cm³ de TFSA y 50 ml de la disolución extractante llevándolos a frascos de polietileno, se tapan y se agitan 5 minutos en agitador circular horizontal a 240 rpm, tras los cuales se filtra el extracto en papel de filtro Whatman n° 42 y se leen las concentraciones de Ca, P, Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Ni, Cr y Cd en ICP-AES modelo Jobin Yvon JY 50-P. Los resultados se expresan en mg/kg.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El contenido en micronutrientes y metales pesados fácilmente movilizables extraídos de los suelos analizados con el agente quelante DTPA se aprecia en la tabla 1. Los micronutrientes hierro, manganeso, cobre y zinc presentan valores medios más elevados en el horizonte superficial de los suelos agrícolas desarrollados sobre granodiorita que en los de monte.

	Fe	Mn	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Ni
mg/kg								
Suelos desarrollados sobre granodiorita								
Cultivo + Prado								
Media	110,10	16,39	1,55	4,64	2,87	0,12	0,002	0,18
Máximo	269,45	27,50	3,94	15,74	5,96	0,23	0,015	0,36
Mínimo	36,04	5,64	0,31	1,67	1,21	0,05	0,00	0,10
Monte								
Media	82,22	12,21	0,12	1,08	1,98	0,09	0,004	0,16
Máximo	144,51	23,13	0,19	1,68	3,52	0,12	0,015	0,37
Mínimo	29,83	0,53	0,08	0,50	1,24	0,04	0,00	0,08
Suelos desarrollados sobre esquisto								
Cultivo	105,44	14,25	1,76	3,62	5,42	0,17	0,00	0,69
Prado	157,75	21,29	1,36	2,16	3,02	0,19	0,00	0,55
Monte	129,60	22,65	0,43	1,69	1,53	0,10	0,00	0,41

Tabla 1. Elementos disponibles extraídos mediante DTPA.

Estos valores medios son, para los horizontes superficiales de los suelos agrícolas y forestales de 110,1 y 82,22 mg/kg respectivamente en el caso del hierro, 16,39 y 12,21 mg/kg en el caso del manganeso, 1,55 y 0,12 mg/kg en el caso del cobre y 4,64 y 1,08 mg/kg en el caso del zinc.

Por tanto, las diferencias entre el contenido en zinc y, sobre todo, cobre extraídos mediante DTPA son muy amplias, relativamente mayores que las observadas para los contenidos totales obtenidos mediante extracción ácida con HNO₃ o estimados mediante fluorescencia de rayos X (SANDE FOUZ, 2005).

Se considera que un suelo está bien abastecido en estos micronutrientes cuando el contenido extraído con DTPA oscila de 20 a 150 mg/kg de hierro, 8 a 80 mg/kg de manganeso, 0,2 a 0,3 mg/kg de cobre y 0,5 a 1,8 mg/kg de zinc. En consecuencia, y de acuerdo con los datos de la tabla 1, los horizontes superficiales de suelos dedicados a cultivo y a prado no presentan deficiencias en estos elementos; sin embargo, en algunos de los horizontes superficiales de los suelos de monte los contenidos en manganeso, cobre y zinc se encuentran por debajo de aquellos considerados como satisfactorios.

En la tabla 1 también se aprecia que el DTPA extrajo cantidades más o menos importantes de plomo, cadmio y níquel. Por contra, en la mayor parte de las muestras estudiadas,

la concentración de cromo extraída con DTPA era nula o se encontraba por debajo del límite de detección. El valor medio del contenido en plomo extraído con DTPA de los horizontes superficiales de los suelos agrícolas es 2,87 mg/kg, cifra superior a la de 1,98 mg/kg correspondiente a los horizontes superficiales de los suelos de monte. Por lo que respecta al cadmio, el valor medio de los horizontes superficiales de los suelos agrícolas es de 0,12 mg/kg y el de los suelos forestales es de 0,09 mg/kg. El valor medio del contenido en níquel de los horizontes superficiales de los suelos agrícolas, que asciende a 0,18 mg/kg, es más próximo al de los suelos forestales, que se cifra en 0,16 mg/kg. De acuerdo con estos resultados, se aprecia que el contenido en plomo de los horizontes superficiales de los suelos agrícolas es claramente superior al de los forestales, pudiendo existir también un enriquecimiento en cadmio de los primeros con respecto a los segundos.

En la tabla 2 se presenta la matriz de correlación de los elementos hierro, manganeso, cobre, zinc, plomo, cadmio, cromo y níquel. Se comprueba que los contenidos de cobre presentan una correlación positiva muy significativa con el zinc ($r = 0,59$) y significativa con el cadmio ($r = 0,52$). El cadmio también está correlacionado muy significativamente con el hierro ($r = 0,88$) y significativamente con el cromo ($r = 0,45$) y níquel ($r = 0,50$).

	Fe	Mn	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Ni
Fe	1							
Mn	0,270	1						
Cu	0,431	-0,005	1					
Zn	-0,115	0,080	0,589*	1				
Pb	0,295	0,340	0,229	0,058	1			
Cd	0,876*	0,208	0,520+	-0,067	0,395	1		
Cr	0,473+	-0,511+	0,305	-0,087	-0,201	0,450+	1	
Ni	0,266	0,284	0,227	0,058	0,438	0,497+	-0,137	1

+ correlación significativa, $P > 0,95$

* correlación muy significativa, $P > 0,99$

Tabla 2. Matriz de correlación para los elementos extraídos mediante DTPA.

Se realizó un ANOVA para comprobar si existían diferencias entre los elementos estudiados y el origen y uso del suelo. Se comprobó que, con respecto al origen existen diferencias significativas con el Ni, siendo mayor el contenido en la zona de esquistos que en la de granodiorita. Con respecto al uso del suelo existen diferencias significativas con el Cd, cuyo contenido es mayor en pradera seguido de monte y cultivo.

Las concentraciones de los micronutrientes hierro, manganeso, cobre y zinc extraídos mediante Mehlich-3 presentan un amplio rango de oscilación (tabla 3). Así, en el caso de los horizontes superficiales de los suelos desarrollados sobre granodiorita, los contenidos de hierro varían entre 107,15 y 358,77 mg/kg, los de manganeso entre 3,86 y 170,09 mg/kg, los de cobre entre 0,14 y 6,06 mg/kg y los de zinc entre 1,15 y 30,16 mg/kg. No se aprecian diferencias importantes atribuibles

al abonado cuando se comparan los contenidos medios de hierro y manganeso extraídos con la solución ácida Mehlich-3, ya que las medias de los horizontes superficiales de los suelos agrícolas y forestales son del mismo orden de magnitud para el hierro mientras que, para el manganeso, la media de los segundos, incluso, es superior a la de los primeros. Por el contrario, los contenidos medios de cobre y zinc de los horizontes superficiales de los suelos agrícolas son significativamente mayores que los de monte. Los resultados proporcionados por la solución ácida Mehlich-3 confirman los obtenidos con el agente quelante DTPA, en el sentido de que evidencian un aumento del contenido en cobre y zinc de los horizontes superficiales de los suelos agrícolas con respecto al fondo geoquímico, representado por los contenidos medidos en los horizontes superficiales de los suelos de monte.

	Fe	Mn	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Ni
mg/kg								
Suelos desarrollados sobre granodiorita								
Cultivo + Prado								
Media	242,13	37,25	2,67	7,75	11,49	0,18	0,16	0,26
Máximo	350,36	71,27	6,06	30,16	32,12	0,29	0,40	0,54
Mínimo	107,26	15,86	0,34	1,71	5,44	0,06	0,00	0,11
Monte								
Media	210,94	52,09	0,70	2,57	6,31	0,14	0,18	0,25
Máximo	358,77	170,09	2,39	6,00	12,80	0,22	0,28	0,63
Mínimo	107,15	3,86	0,14	1,15	2,60	0,04	0,00	0,00
Suelos desarrollados sobre esquistos								
Cultivo	210,03	20,66	3,98	6,89	17,52	0,17	0,11	0,79
Prado	350,64	37,62	2,42	4,37	7,76	0,36	0,28	0,69
Monte	205,50	32,75	1,37	2,07	2,04	0,06	0,23	0,47

Tabla 3. Elementos disponibles extraídos mediante Mehlich-3.

En la tabla 3 también se comprueba que la solución ácida Mehlich-3 extrae cantidades apreciables de plomo, cadmio, cromo y níquel. Los contenidos medios de estos elementos en los horizontes superficiales de los suelos agrícolas y forestales son, respectivamente, 11,49 y 6,31 mg/kg para el plomo, 0,18 y 0,14 mg/kg para el cadmio, 0,16 y 0,18 mg/kg para el cromo y 0,26 y 0,25 mg/kg para el níquel. En consecuencia, estos resultados también confirman las tendencias ya inferidas del análisis de los resultados de la extracción

con el agente quelante DTPA, evidenciando un claro enriquecimiento en plomo de los horizontes superficiales de los suelos agrícolas en relación con los forestales, así como contenidos ligeramente superiores de cadmio; por el contrario, los contenidos medios de cromo y níquel son del mismo orden de magnitud independientemente del uso del suelo.

La matriz de correlación de los elementos hierro, manganeso, cobre, zinc, plomo, cadmio, cromo y níquel extraídos con la solución ácida Mehlich-3 se presenta en la tabla 4.

	Fe	Mn	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Ni
Fe	1							
Mn	0,455+	1						
Cu	0,278	0,212	1					
Zn	0,236	0,184	0,827*	1				
Pb	0,290	-0,002	0,584*	0,470+	1			
Cd	0,763*	0,149	0,363	0,226	0,354	1		
Cr	-0,333	-0,548+	-0,252	-0,061	-0,262	-0,068	1	
Ni	0,395	0,029	0,288	0,221	0,353	0,325	-0,103	1

+ correlación significativa, $P > 0,95$

* correlación muy significativa, $P > 0,99$

Tabla 4. Matriz de correlaciones de los elementos extraídos con Mehlich-3.

Conviene destacar, en primer lugar, la existencia de una correlación muy significativa entre cobre y zinc extraídos con Mehlich-3 ($r = 0,827$), la más alta de las consignadas en esta tabla. El cadmio presentó una correlación muy significativa con el hierro, al igual que ocurría en la extracción con DTPA si bien, y contrariamente al caso anterior, no presenta correlación con el zinc. También se observan correlaciones significativas de signo positivo entre manganeso y hierro y, de signo negativo, entre manganeso y cromo. Por último, el plomo extraído con Mehlich-3 está correlacionado muy significativamente con el cobre ($r = 0,584$) y significativamente con el zinc ($r = 0,470$).

Se realizó un ANOVA para comprobar si existían diferencias entre los distintos elemen-

tos estudiados y el uso y origen del suelo. Se comprobó que, con respecto al origen existen diferencias significativas con el Ni, cuyo contenido fue mayor en suelos desarrollados sobre esquistos. Con respecto al uso del suelo hay diferencias significativas con respecto al Cd, cuyo contenido es mayor en pradera seguido de cultivo y monte.

Los resultados presentados en las tablas 1 y 3 también permiten observar que, independientemente, del material de partida y del uso del suelo, los valores medios de hierro, manganeso, cobre, zinc, plomo, cadmio, cromo y níquel extraídos con la solución ácida Mehlich-3 son más elevados que los extraídos con el agente quelante DTPA. Esta afirmación también es válida para la mayor parte de las

muestras individuales, si bien se aprecian algunas excepciones. Así, en la figura 2, al comparar el cobre extraído por Mehlich-3 y DTPA se aprecia que una de las muestras analizadas, procedente de un suelo dedicado a pradera, posee un contenido de este elemento extraído con Mehlich-3 del orden de diez veces inferior al extraído con DTPA, lo que es un resultado inesperado. En esta muestra las cantidades de hierro y zinc extraídas con DTPA también son mayores que las extraídas con Mehlich-3.

Por lo que respecta a los elementos plomo, cadmio, cromo y níquel, también es válida la regla general de que los valores medios de dichos elementos extraídos con la solución

ácida Mehlich-3 son más elevados que los extraídos con el agente quelante DTPA. No obstante, en alguna de las muestras estudiadas el agente DTPA extrae contenidos más elevados que la solución ácida Mehlich-3.

Al comparar los contenidos de oligoelementos y/o metales pesados extraídos con Mehlich-3 y DTPA se observan coeficientes de correlación significativos para el zinc ($r = 0,94$), níquel ($r = 0,88$) y plomo ($r = 0,70$).

En las figuras 2 y 3 se representan las rectas de regresión y los diagramas de dispersión correspondientes a manganeso, cobre, zinc, cadmio, plomo y níquel, determinados tras extracción con DTPA y Mehlich-3.

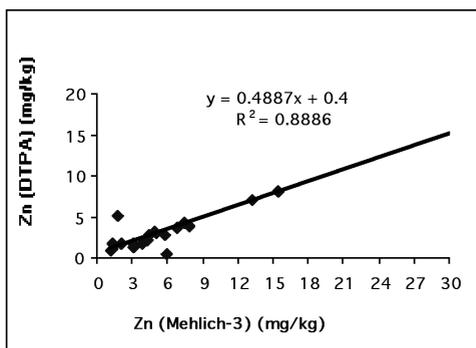
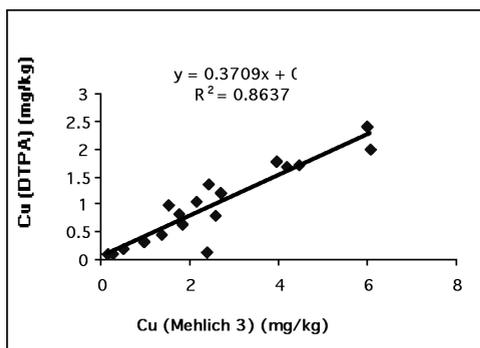
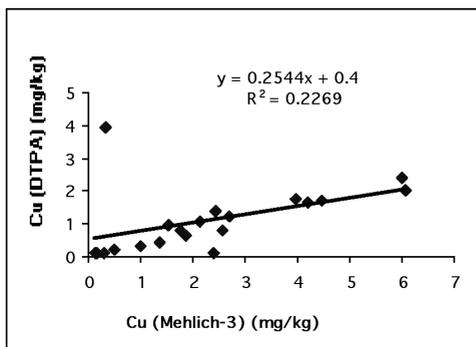
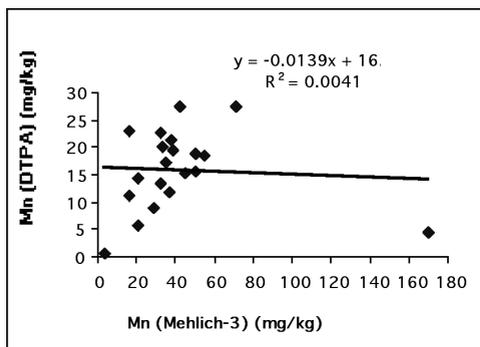


Fig. 2. Diagramas de dispersión de manganeso, cobre y zinc extraídos con los reactivos Mehlich-3 y DTPA.

En el caso del manganeso se aprecia que usando Mehlich-3 el contenido extraído de una de las muestras es mucho más elevado que los valores de todas las restantes, sin que este resultado pueda ser interpretado como una anomalía. Para el cobre, como ya se discutió anteriormente, se observa una correlación significativa si sólo se tienen en cuenta 19 muestras ($r = 0,928$) aunque, si se incluye la muestra número 10 procedente de un suelo dedicado a pradera, dicha correlación ya no es

significativa ($r = 0,476$). Por el contrario, el contenido en zinc extraído con DTPA y Mehlich-3 presenta una correlación muy significativa y con una dispersión poco importante. Al comparar el cadmio extraído con estas dos soluciones se aprecia que el rango de oscilación obtenido con la solución ácida Mehlich-3 es más amplio que el que corresponde al DTPA, por lo tanto el primer reactivo debe considerarse más adecuado que el segundo.

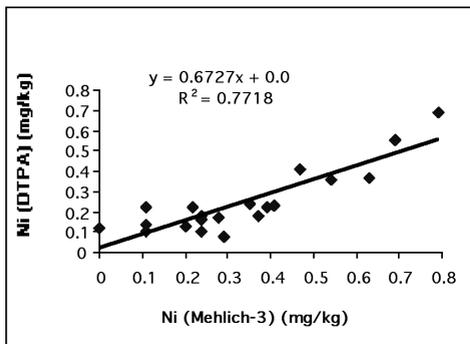
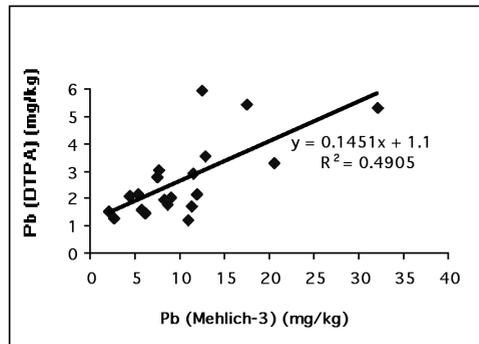
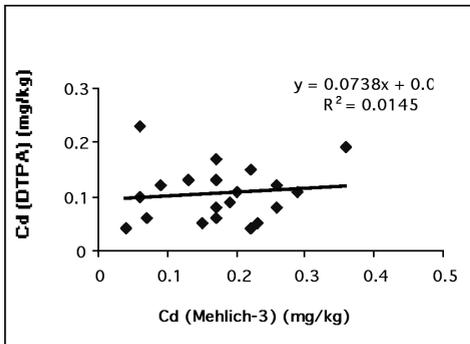


Fig. 3. Diagramas de dispersión de cadmio, plomo y níquel extraídos con los reactivos Mehlich-3 y DTPA.

La regresión entre el plomo extraído por Mehlich-3 y DTPA, aunque resultó ser signi-

ficativa presentó una notable dispersión y permite comprobar que, por término medio, la

solución Mehlich-3 es de cuatro a cinco veces más eficiente que el DTPA. Por último, las cantidades de níquel extraídas con Mehlich-3 y DTPA son del mismo orden de magnitud y la correlación lineal entre el níquel extraído por ambos métodos es muy significativa.

De acuerdo con los resultados del análisis de correlación entre los contenidos extraídos con el agente quelante DTPA y la solución ácida Mehlich-3 (figuras 2 y 3), se comprueba que el zinc y el plomo que solubilizaban con ambos extractantes proceden con mucha probabilidad de las mismas fracciones del suelo. Para los restantes elementos estudiados se aprecian grados de dispersión y, por lo tanto, de variabilidad más o menos amplios. Las diferencias entre los contenidos extraídos con Mehlich-3 y DTPA de elementos como hierro, manganeso, cadmio, cromo, etc., parecen depender de factores como las condiciones de pH, el contenido en materia orgánica del suelo

y, en determinados casos (cadmio y cromo), de la precisión de las determinaciones analíticas.

CONCLUSIONES

La solubilización mediante el agente quelante DTPA y la solución ácida Mehlich-3, ponen de manifiesto que los horizontes superficiales de los suelos agrícolas de la cuenca del río Valiñas presentan contenidos en cobre y zinc superiores a los de los suelos dedicados a monte. También, se puso en evidencia que los contenidos en cromo y cadmio tienden a ser más elevados en los horizontes superficiales de los suelos agrícolas que en los de los forestales. Estos contenidos más elevados de cadmio tienen origen antropogénico.

El contenido de calcio extraído fue mayor en los horizontes superficiales de los suelos de cultivo que en los de pradera y monte, lo que puede atribuirse al efecto de la fertilización y el encalado.

Recibido: 02 / 04 / 2007

Aceptado: 06 / 10 / 2007

BIBLIOGRAFÍA

- BAIZE, D. (1997). *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols*. INRA: París, pp 410.
- BERROW, M.L. & MITCHELL, R.L. (1980). Location of trace elements in soil profiles: total and extractable contents of individual horizons. *Trans. of Royal Society of Edinburgh: Earth Science*. 71: 103-121 pp.
- CARIDAD CANCELA, R. (2002). *Contenido en macro-, micronutrientes, metales pesados y otros elementos en suelos naturales de São Paulo (Brasil) y Galicia (España)*. Tesis Doctoral. Universidade da Coruña 574 pp.
- DAVIES, B.E. (1980). *Applied soil trace elements*. John Wiley and sons. 482 pp
- GUIDETTI, E.A. (1981). *Análises químicas multielementares em sistemas FIA-ICP-GSAM e classificações dos solos do Estado de São Paulo*. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. Campinas, pp 102.
- HELMKE, P.A. (2000). Soil Chemical. The chemical composition of soils. En: *Handbook of Soil Science*. Sumner, M. E. (Ed). CRC Press. Boca Raton, Florida.
- LINDSAY, W.L. & NORWELL, W. (1978). Development of DTPA soil for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society America Journal*., 42: 421-428.
- MA, L.Q.; TAN, F. & HARRIS, W.G. (1997). Concentrations and distributions of eleven metals in Florida soils. *Journal Environmental Quality*. 26: 769-775 pp.
- MEHLICH, A. (1984). Mehlich 3 soil test extractant. A modification of Mehlich 2. *Communications in Soil Science and Plant Analyse.*, 15: 1409-1416.
- RAIJ, B.; van de ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H. & QUAGGIO, J. (Eds). (2001). *Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais*. Instituto Agronômico Campinas 284 pp.
- SANDE FOUZ, P. (2005). *Transporte de sólidos en suspensión y elementos químicos asociados desde una cuenca agroforestal*. Tesis Doctoral. Universidade da Coruña 420 pp.
- SIMS, J.T. (1989). Comparison of Mehlich-1 and Mehlich-3 extractants for P, K, C, Mg, Mn, Cu and Zn in Atlantic Coastal Plain soils. *Communications in Soil Science and Plant Analyses.*, 20 (17-18): 1707-1726 pp.
- SOLTANPOUR, P.N. & SCHWAB, A.D. (1976). A new soil test for simultaneous extraction of macro- and micronutrients in alkaline soil. *Communications in Soil Science and Plant Analyses.*, 8: 195-207.
- SPAC (Soil and Plant Analysis Council). (1992). *Handbook on reference methods for soil analysis*. USA 202 pp.
- Van LAGEN, B. (1996). *Soil analyses. Manual for soil and water analysis*. En: Buuman, P.; van Lagen, B. y Velthorst, E. J. (Eds). Backhuys Publishers. The Netherlands.
- WHITE, R.E. & ZASOSKI, R.J. (1999). Mapping soil micronutrients. *Field crops research*, 60: 11-26 pp.