

MEDIOAMBIENTE EN IBEROAMÉRICA

Visión desde la Física y la Química en los albores del Siglo XXI

Juan F. Gallardo Lancho
(Editor y coordinador)



**Sociedad Iberoamericana
de Física y Química Ambiental**



II-A

Tomo II

MEDIO AMBIENTE EN IBEROAMERICA

IV CONGRESO IBEROAMERICANO DE FÍSICA Y QUÍMICA AMBIENTAL

(IV C.i.F.yQ.A.)

Cáceres (España)

Mayo (2006)

TOMO II-A

**Sociedad Iberoamericana
de Física y Química Ambiental**

<www.sifyqa.org.es>

Juan F. Gallardo Lancho
(Editor y Coordinador)

Juan F. Gallardo Lancho
(*compilador*)

APOYO TÉCNICO:

Lorena Alonso López

(*Becaria CSIC*)

Jesús Hernández Pombero

(*Técnico CSIC*)

© SiFyQA www.sifyqa.org.es.

RESERVADOS TODOS LOS DERECHOS.

PROHIBIDA LA REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL DE ESTA
OBRA POR CUALQUIER PROCEDIMIENTO, INCLUIDA
LA FOTOCOPIA, SIN PERMISO ESCRITO DEL EDITOR

I.S.B.N.: 978-84-611-0352-2.

Impreso en España

Printed in Spain

Complejo Cultural "San Francisco".
Diputación Provincial de Cáceres.
CÁCERES (España)

Imprenta:

Diputación Provincial de Badajoz.

BADAJOS (España).

Sección III. Procesos antro-po-edáficos y Ambiente

ALMEIDA, S. D. B., E. A. D. COSTA, M. A. F. GOMES, L. C. LUCHINI y M. B. MATALLO: Sorção de triazinas em solos tropicais. I. Pré-seleção para recomendação de uso na região de Ubatuba, São Paulo (Brasil)	17
ÁLVAREZ, M.ª F., L. F. MONTTI, M. L. OSTERRIETH y J. L. DEL RÍO: Estabilidad, morfología y rugosidad de agregados como indicadores de calidad de suelo en el sudeste bonaerense (Argentina)	25
ÁLVAREZ VILLANUEVA, F., A. RICARDO, A. ENEDI, T. MURAOKA, C. HAMILTON, V. DE NASCIMENTO, H. GIMENES, K. VALVERDE y A. C. SANTOS: Valor-L de cadmio y efecto del pH en suelo tratado con lodo de aguas albañales.....	35
ANDRADE, M. L., E. F. COVELO y F. A. VEGA: Factores limitantes para la producción agrícola en Argiustoles típicos del Sudeste de la provincia de Buenos Aires (Argentina)	43
APARICIO, V., J. L. COSTA y MARTÍN ZAMORA: Pérdidas de nitratos por lixiviación en un suelo del Partido de Balcarce (Provincia de Buenos Aires, Argentina).....	53
ARCE FLORENCIO, B., VASILIADIS, D. GONDAR, A. IGLESIAS, J. ANTELO, R. LÓPEZ, S. FIOL: Análisis de la carga variable de dos suelos orgánicos mediante el modelo nica-donnan.....	61
BARROS, M.ª J., A. E. RENDINA y A. F. DE IORIO: Repelencia al agua de suelos y de perfiles artificiales arenosos sometidos a tratamientos térmicos	69
BECH, J., P. I. TUME, P. SÁNCHEZ, F. REVERTER, L. LONGAN, T. OLIVER y A. PUENTE: Plomo y Zinc en suelos de la provincia de Barcelona (España).....	75
BEDMAR, F., J. L. COSTA y P. E. DANIEL: Transporte de atrazina y bromuro en horizontes superficiales y subsuperficiales de dos suelos de Argentina	85
BOARETTO ENEDI, A., M. L. ROQUE, F. C. ÁLVAREZ VILLANUEVA, V. FRANCO DO NASCIMENTO FILHO, T. MURAOKA y F. S. TAGLIAFERRO: Absorção de Césio-137 por feijoeiro cultivado em solos de região tropical	95
BLUM WINFRIED, E. H.: La estrategia europea para la protección del suelo: Nuevos conceptos en la investigación edafológica	103
CASTRO BARRALES, C., A. TRINIDAD, L. I. BAUER y R. CARRILLO: Contenido	

de elementos potencialmente tóxicos en suelos del parque recreativo y cultural desierto de los Leones (México).....	109
COVALEDA, S., J. F. GALLARDO, C. PRAT y J. D. ETCHEVERS: Calidad del suelo en una toposecuencia afectada por deforestacion en Atécuaro (Michoacán, México)	117
COVELO, E. F., F. A. VEGA y L. ANDRADE COUCE: Adsorción y desorción competitiva de metales pesados por óxidos de hierro y manganeso	127
DE FIGUEIREDO, T., F. FONSECA, A. GUERRA, C. NOGUEIRA y A. MARTINS: Erosão hídrica em povoamentos florestais recentemente instalados: aspectos quantitativos e qualitativos	137
DÍAZ N., W. MELÉNDEZ y A. DE OJEDA: Patrón de acumulación de P orgánico en un <i>Ultisol</i> de sabana fertilizado con enmiendas orgánicas	147
EGIDO RODRÍGUEZ, J. A., M. I. GONZÁLEZ HERNÁNDEZ: Impacto de una explotación minera de uranio en la distribución de metales pesados en suelos	155
ESCOBAR-LEÓN, M. C., E. MANZANARES-ACUÑA, H. R. VEGA-CARRILLO, M. A. SALAS LUEVANO y C. LETECHIPIA: Contaminación por plomo de los suelos de la Comunidad de Vetagrande (México)	165
FADIC RUIZ, X., F. CERECEDA, A. L. LLANOS y M. SEEGER: Degradación y movilidad del herbicida simazina en suelo: Estudio en un huerto de paltos en Chile	173
FERNÁNDEZ LÓPEZ, C. y S. VÁZQUEZ: Efecto del cultivo y fertilización sobre las fracciones de P en suelos de Corrientes (Argentina)	181
FERNÁNDEZ MARCOS, M. L., J. J. VÁZQUEZ, G. LEBORONI, M. J. FERNÁNDEZ, E. ÁLVAREZ, F. DÍAZ, T. C. FERREIRA y C. LÓPEZ: Lixiviación de metales pesados de columnas de suelo tratadas con purín de vacuno	189
GARCÊS, A., M. X. GÓMEZ-REY, E. VASCONCELOS, y M. MADEIRA: Influência da árvore e da pastagem melhorada na distribuição espacial de C orgânico e N e na mineralização de N em solos de Montado (Portugal)	197
GIUFFRÉ, L., R. ROMANIUK, M. E. CONTI y A. OBERTI: Sistemas de producción hortícola orgánica vs. Convencional: Variables edafológicas que los caracterizan..	207
GONZÁLEZ HERNÁNDEZ, M. ^a I., L. R. MARTINS DIAS: Acumulación de cobre en	

suelos de viñedos (Portugal).....	215
HERNÁNDEZ, A. J., C. VIZCAYO, S. ALEXIS y J. PASTOR: Procesos antropodáfcicos frecuentes en la reserva de la biosfera Jaragua-Bahoruco-Enriquillo (Rep. Dominicana)	223
HIDALGO, M., L. TREJO y J. D. ETCHEVERS: Efecto de la contaminación con hidrocarburos en la determinación de C orgánico del suelo	231
HURTADO, M. D., A. DELGADO y L. ANDREU: Pérdidas de fósforo en suelos de la marisma de Lebrija enmendados con fosfoyeso	239
ÍÑIGO, V., M. ANDRADES, A. MARÍN y J. I. ALONSO: Determinación de los niveles de fondo de cinc, cobre y níquel en los suelos naturales de La Rioja (España)	249
IRISARRI, P., S. GONNET, V. DOMÍNGUEZ y G. ARRARTE: Emisiones de óxido nitroso por suelos cultivados con arroz	257
LEICACH, S., A. DELLA PENNA, N. SZTARKER y M. OLLOQUIEGUI: Efectos alelopáticos de residuos de <i>Chenopodium album</i> sobre soja sembrada bajo la modalidad siembra directa	263
LONGO, R. M., A. I. RIBEIRO, W. J. MELO y G. M. P. MELO: Macro e micro nutrientes em espécies utilizadas na recuperação de solos degradados por mineração na floresta amazônica (Brasil)	271
LÓPEZ HERNÁNDEZ, D., A.Y. LÓPEZ, I. HERNÁNDEZ-VALENCIA, A. OJEDA y C. HERNÁNDEZ: Impacto de la fertilización orgánica sobre indicadores de calidad de suelos en granjas agroforestales localizadas en el Amazonas venezolano	279
MATOS, M. A., D. S. ANDRADE, A. COLOZZI-FILHO, E. L. BALOTA y I. LOBO: Fósforo, amonificação e nitrificação após longo tempo de aplicações consecutivas de chorume de suínos em solo cultivado no sul do Brasil	287
MELLO PRADO, R., W. NATALE, F. M. FERNANDES: Liberação de micronutrientes de uma escória de siderurgia aplicada em um <i>Latossolo</i> vermelho-amarelo ..	297
MELO, W. J., R. M. LEAL, A. J. PIRES, G. M. P. MELO, V. P. MELO: Chumbo em solo contaminado por diferentes fontes do metal e em plantas de amendoim....	307
NATALE, W., R. DE MELLO PRADO: Desenvolvimento inicial e estado nutricional do maracujazeiro em resposta à aplicação de lodo textil.....	317
OBATA, R., ILZA LOBO: Adsorção de herbicidas iônicos (2,4-D e atrazina) em	

<i>Latossolos</i> brasileiros	325
PADILLA, J., S. COVALEDA, S. PAJARES, J. F. GALLARDO, J. D. ETCHEVERS y L. ALONSO: Disponibilidad de nutrientes en suelos cultivados del eje neovolcánico mexicano	333
PAJARES, S., R. FERRERA-CERRATO y J. F. GALLARDO: Influencia de la degradación de los suelos volcánicos mejicanos en la población microbiana	341
PAOLINI, J., E. SAN BLAS y H. RAMOS: Actividad de la enzima proteasa en suelos cafetaleros del sector vitú (Estado Trujillo, Venezuela).....	351
PESSAGNO, C., M. ^a DOS SANTOS AFONSO: Estudio comparativo del impacto ambiental de tres herbicidas de uso común en cultivos de soja y trigo.....	359
PRADO, B., C. DUWIG, M. ESCUDEY, C. HIDALGO y J. PADILLA: Adsorción de nitrato en un suelo volcánico mexicano: Competencia con el cloruro y efecto de la materia orgánica.....	367
RODRÍGUEZ, P. y S. GONZÁLEZ y M. ^a J. LEMA: Acumulación en suelos agrícolas de cobre, níquel, plomo y zinc procedentes de lodos de depuradora urbana	375
RODRÍGUEZ-NEAVE, F., J. PINEDA-PINEDA, M. A. VERGARA-SÁNCHEZ, R. GARCÍA-PÉREZ, A. VÁZQUEZ-ALARCÓN y J. SILVA-HERNÁNDEZ: Efecto de un gel hidrofílico fertilizante sobre el suelo y la producción de jitomate y trigo.....	383
RUIZ HUGO, A., A. TADEU, V. H. ÁLVAREZ, P. ALONSO, R. BERTOLA y G. KANGUSSU: Lixiviação de amônio, nitrato, potássio e fósforo quando aplicados na forma de fertilizantes formulados por fertirrigação.....	391
SAMPAIO, E. P.: Influencia das práticas culturais na gestão das relações agricultura/ natureza	399
SÁNCHEZ-BRITO, C., A. ROLDÁN, M. TISCAREÑO, F. CARAVACA, M. T. HERNÁNDEZ, C. GARCÍA, M. VELÁSQUEZ y L. MADRIGAL: Impactos de la rehabilitación sobre indicadores de la calidad del suelo en la cuenca hidrológica de Zirahuén, Michoacán (México)	407
TOLEDO, D. M., H. C. DALURZO y S. VÁZQUEZ: Cambios edáficos producidos por el uso citrícola en un <i>Oxisol</i> de Misiones (Argentina)	413
TORRES, R. M., P. NARANJO, M. FARFÁN y E. SHAM: Adsorción de Cu y Zn en	

bentonita argentina y sus productos de tratamiento térmico y mecánico	421
TRELLES REINOSO, S. M. ^a , J. E. LÓPEZ, M. ARIAS y J. SIMAL: Efecto de la temperatura, pH y cosolvente en la adsorción del <i>cyprodinil</i> en un suelo de cultivo	431
ZAMORA M., J. L. COSTA, H. ECHEVARRÍA y A. BÁEZ: Nitratos en agua de drenaje en un maíz fertilizado en el centro sur de la pampa húmeda (Argentina).....	441

SORÇÃO DE TRIAZINAS EM SOLOS TROPICAIS. I. PRÉ SELEÇÃO PARA RECOMENDAÇÃO DE USO NA REGIÃO DE UBATUBA, SÃO PAULO, BRASIL

ALMEIDA, S.D.B.¹; COSTA, E.A.D.² GOMES, M.A.F.³; LUCHINI, L.C.¹; SPADOTTO, C.³; MATALLO, M.B.¹.

1. Instituto Biológico, Av. Conselheiro Rodrigues Alves 1252, São Paulo, SP. almeida.sdb@biologico.sp.gov.br. 2. Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios - Ubatuba, SP. 3. Embrapa - Jaguariúna, SP. ³ CNPMA - Embrapa - Jaguariúna, SP.

Sorption of s-triazines in rainforest soils. I. screening for their use

ABSTRACT: S-triazines are one of the most widely used agrochemicals in the world. Their presence has been detected in wells as well as in the Guarani aquifer that cover very important agricultural states of Brazil. Although they are relatively mobile in soil-water systems, they can associate with a variety of soil components, especially the organic matter. Prediction of herbicide movement in the subsurface environment requires accurate estimates of herbicide sorption in soils and geologic materials composition of the soils. Our study focused on s-triazines interactions with five different soils from Ubatuba, a very important rainforest soil from Mata Atlântica, São Paulo state, Brazil. Relative adsorption and desorption of ametryne, atrazine, prometryne, symazine, and metamitron was determined to estimate leaching potential through these soils. Adsorption partition coefficient normalized by organic C (K_{oc}) was determined by batch equilibrium adsorption and desorption method. The results showed that the sorption of s-triazines in soils is generally low except where the content of organic C is high. These results might indicate that adsorption and desorption of the tested triazines were controlled principally by organic C content. In all the five tested soils, there was retention of triazines but it was not sufficient to warrant a no leaching to the subsurface environment especially when organic C is low.

INTRODUÇÃO

O crescente uso de agrotóxicos na agricultura tem trazido sérias preocupações ambientais devido, principalmente, à possibilidade de lixiviação e escoamento superficial desses compostos com possibilidade de contaminação de águas superficiais e subterrâneas (Abate & Masini, 2005). As triazinas simétricas (s-triazinas), são amplamente utilizadas como herbicidas em aplicações de pré e pós-emergência em culturas anuais e perenes, no controle de plantas daninhas anuais e perenes mono e dicotiledôneas, em áreas agrícolas e não agrícolas (Rodrigues & Almeida, 2005), o que tem levado à realização de intensas pesquisas para estudar seu impacto no ambiente (Cerdeira, et. al., 2004a; Dornelas De Souza et. al., 2004; Vader, 2003).

No Brasil, resíduos de atrazina e simazina foram detectados em águas de poços artesianos na área de recarga do aquífero Guarani, apresentando, respectivamente, alto e moderado potencial de lixiviação (Cerdeira et. al., 2004b).

O município de Ubatuba, situado no litoral norte do Estado de São Paulo (Brasil), integra a chamada Unidade de Gerenciamento dos Recursos Hídricos do Litoral Norte e apresenta como características marcantes a rede de drenagem que percorre a Serra do Mar em direção ao Oceano Atlântico e, 80% de sua área contida em parques estaduais com importantes remanescentes naturais no domínio da Mata Atlântica (IPT, 2001). Apesar da sua agricultura ser inexpressiva, há necessidade de se estabelecer um plano de gerenciamento dos recursos hídricos para a região, que objetive sua proteção, recuperação e conservação, considerando-se a necessidade de assegurar boa qualidade de vida para as populações atuais e futuras.

* Projeto FAPESP 05/08551-7

Nesse sentido, baseado na hipótese de que os solos diferem nas suas características e, conseqüentemente na sua capacidade de adsorver e dessorver as *s*-triazinas, o objetivo desse trabalho foi estudar a sorção relativa de ametrina, atrazina, simazina, prometrina e metamitron em diferentes classes de solos da Mata Atlântica na região de Ubatuba visando, *a priori*, pré selecionar os herbicidas com maior potencial de lixiviação com base no seu respectivo coeficiente de adsorção normalizado para a matéria orgânica (Koc).

MATERIAIS & MÉTODOS

Solos:

Foram coletados cinco solos previamente selecionados com base no seu uso agrícola, classe e teor de matéria orgânica, sem histórico de uso de herbicidas nos últimos 10 anos. Todos os solos foram georeferenciados situando-se a 45° de latitude sul e 23° de longitude oeste, cultivados com olerícolas e vegetação primária formada por floresta tropical higrofólia e classificados como cambissolos (2), neossolos (2) e gleissolo (Embrapa, 1999), com as amostras para o estudo da sorção coletadas na camada superficial (horizonte A), secas ao ar e peneiradas em tamiz com malha < 2mm e analisadas pelo método adotado pela Embrapa (1999).

Herbicidas:

Cinco *s*-triazinas foram selecionadas. Seus nomes, fórmula química, fórmula estrutural, pKa, log Kow e solubilidade em água são apresentadas na Tabela 1. Todos os herbicidas, com pureza > 98,7% foram obtidos da Chem Service Inc. (PA, EUA).

Adsorção/Dessorção:

O experimento foi conduzido de acordo com o método proposto pelo Environmental Protection Agency (1998) para o estudo da adsorção/dessorção de pesticidas no solo e sedimento.

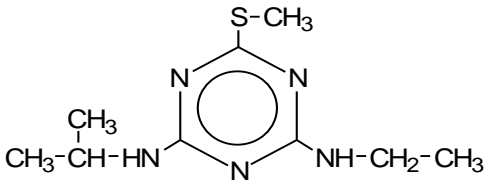
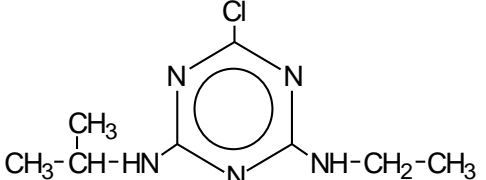
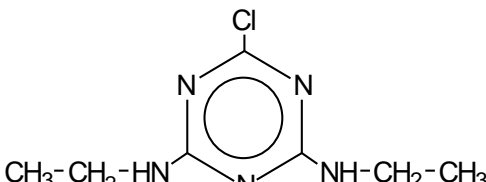
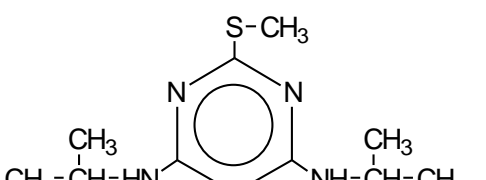
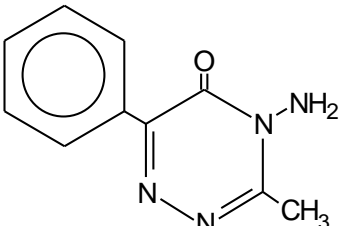
Soluções dos herbicidas foram preparadas a partir da adição de alíquotas das respectivas soluções-estoque concentrada de cada produto preparadas em CaCl₂ 10 mM. Soluções aquosas dos herbicidas nas concentrações de 4,7 mg/L⁻¹ de ametrina, 4,2 mg/L⁻¹ de atrazina, 3,2 mg/L⁻¹ de simazina, 3,6 mg/L⁻¹ de prometrina e 4,7 mg/L⁻¹ de metamitron foram adicionadas aos solos previamente pesados, em tubos de PVC tipo Falcon de 50 mL. Os tubos foram mantidos sob agitação orbital a 35 rpm durante 16 horas. A fase aquosa foi separada por centrifugação (3500 rpm/20 min), filtrada em papel Whatman nº 1, medido seu volume e mantidas sob refrigeração (4 °C) para posterior injeção e análise por cromatografia líquida, após filtração em filtros *Millex PVDF* de 0,22 µm. Brancos de cada solo e controle das soluções dos herbicidas foram submetidos ao mesmo procedimento. Todas as determinações foram feitas em triplicata usando-se a proporção de 1:5 entre solo e solução, com os experimentos conduzidos à temperatura ambiente (25 - 28 °C).

Todos os solutos foram determinados por cromatografia líquida num cromatógrafo Shimadzu LC2010A com coluna Gemini C18 (25 cm x 4mm, 5µm) equipado com detector de arranjo de diodo Shimadzu SPD-M20A e fase móvel água/metanol a 32/68 para as *s*-triazinas exceto simazina cuja proporção foi 50/50. Todas as *s*-triazinas foram detectadas num comprimento de onda de 220 nm e os solutos quantificados usando padrão externo.

O experimento de dessorção foi realizado somente para os casos onde a adsorção dos herbicidas pelos solos foi superior a 25 % . Dessa forma, após a retirada do sobrenadante, volume igual de solução de CaCl₂ 10 mM foi adicionado à fase sólida sendo a mistura novamente agitada por 16 horas e centrifugado, repetindo-se o processo com a adição de nova solução de CaCl₂ 10 mM.

Os dados foram calculados de acordo com EPA (1998) para a porcentagem adsorvida (A), a porcentagem dessorvida (B) e o coeficiente de adsorção normalizado para o teor de carbono orgânico (Koc).

Tabela 2: Propriedades dos solutos utilizados no experimento (WSSA, 2002)

Composto	Fórmula Estrutural	Fórmula química	pKa	log Kow	Solubilidade em água (mg/L)*
Ametrina		C ₉ H ₁₇ N ₅ S	4,1	2,63	200 (22 °C)
Atrazina		C ₈ H ₁₄ ClN ₅	1,7	2,68	33 (20 °C)
Simazina		C ₇ H ₁₂ ClN ₅	1,6	2,09	6,2 (22 °C)
Prometrina		C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S	4,1	3,08	33 (22 °C)
Metamitron		C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O	n.d.	0,71	1700 (22 °C)

RESULTADOS

De uma forma geral, os solos da região de Ubatuba utilizados nesse experimento são pouco evoluídos (neossolos) ou pouco desenvolvidos (cambissolos), com expressiva gleização (gleissolo). A textura variou entre argilosa (perfis 1, 3 e 4) e arenosa (perfis 2 e 5). O teor de carbono orgânico variou de 0,5 a 10,2%, com uma diferença de 9,7%. Todos os solos mostraram-se ácidos, com o pH variando de 4,1 a 5,2 refletindo-se numa baixa CTC, variando de 1,8 a 14,4 cmolc/kg exceto o perfil 4 cujo valor de 50,0 cmolc/kg deve-se ao seu alto teor de carbono orgânico (Tabela 2).

Tabela 2: Principais características dos cinco perfis dos solos

	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3	Perfil 4	Perfil 5
Profundidade (cm)	0 - 13	0 - 9	0 - 15	0 - 16	0 - 13
Carbono (%)	1,9	2,7	1,0	10,2	0,5
pH	4,3	4,7	4,2	4,1	4,2
CTC (cmolc/kg)	14,4	3,8	6,9	50,0	1,8

Composição textural (%)	42,1 argila 18,5 silte 39,4 areias	3,8 argila 1,2 silte 95,0 areias	43,3 argila 28,1 silte 28,6 areias	59,8 argila 26,7 silte 13,5 areias	8,0 argila 1,5 silte 90,5 areias
Classe	Cambissolo háplico Tb eutrófico típico	Neossolo flúvico psamítico	Cambissolo háplico Tb distrófico plúntico	Gleissolo melânico distrófico	Neossolo quartzarênico órtico típico

A Tabela 3 mostra que a porcentagem de adsorção variou desde 3,4% a 11,2% (perfil 1), 7,7% a 25,1% (perfil 2), 10,1% a 31,7% (perfil 3), 72,2% a 95,1% (perfil 4) e 2% a 8,3% (perfil 5). A afinidade das *s*-triazinas aumenta conforme aumenta o teor de carbono orgânico do solo (Patakioutas & Albanis, 2002), sendo um importante atributo do solo na adsorção das *s*-triazinas (Piccolo et. al. 1998). Os valores de Koc da Tabela 3 mostram essa contribuição destacando-se a adsorção de ametrina e prometrina no gleissolo com alto teor de carbono orgânico (Tabela 2), com valores de Koc respectivamente iguais a 1194,0 e 1938,0. Por outro lado, sabe-se que o pH do solo está inversamente relacionado com a adsorção das *s*-triazinas (Weber, 1970; Rae et. al. 1998), também contribuindo para a alta adsorção observada desses compostos nesse solo. Gao et. al. 1998 verificaram que a combinação do pH e da matéria orgânica aumentou a afinidade da atrazina em solos arenosos. Nos demais solos, todas as *s*-triazinas apresentaram baixa adsorção (< 25%) e, portanto, alto potencial de lixiviação, exceto a prometrina nos perfis 2 e 3 com 25,1% e 31,3% respectivamente, o que pode também estar relacionado ao teor de argila e silte especialmente para o perfil 3. Vários estudos têm demonstrado a contribuição das argilas na adsorção da atrazina, especialmente quando o teor de matéria orgânica é baixo (Roy & Krapac, 1994; Laird et. al, 1994).

Tabela 3: Porcentagens adsorvidas e valores Koc encontrados para as *s*-triazinas nos diferentes solos.

Herbicidas	Perfil 1		Perfil 2		Perfil 3		Perfil 4		Perfil 5	
	%	Koc	%	Koc	%	Koc	%	Koc	%	Koc
Atrazina	3,4	19,65	7,7	39,66	10,3	128,1	81,8	440,0	2,0	40,8
Simazina	7,2	43,36	8,4	43,74	11,8	149,2	76,0	311,0	6,2	133,0
Metamitron	9,5	58,49	8,8	45,91	10,1	124,7	72,2	255,0	6,3	135,0
Prometrina	9,9	71,73	25,1	170,96	31,7	543,9	95,1	1938,0	8,0	212,0
Ametrina	11,2	70,29	17,6	101,52	22,3	319,3	92,4	1194,0	8,3	180,0

A porcentagem de dessorção no perfil 4, único que apresentou adsorção > 25% para todos os herbicidas, variou desde 3,3% para ametrina até 31,6% para o metamitron; a dessorção da prometrina nos perfis 2 e 3 foi de 20,5 e 26,3 respectivamente (Tabela 4). Ambos perfis do solo tem baixo teor de carbono orgânico, com o perfil apresentado alto teor de areia com relação perfil 3, mais argiloso, o que pode ter contribuído para essa ocorrência. Por outro lado, no perfil 4, a contribuição do pH na não dissociação de atrazina e simazina, juntamente com o fato do metamitron não se dissociar, permitiu que maiores proporções desses herbicidas fossem dessorvidas ao contrário do observado para prometrina e ametrina cuja dissociação favoreceu a adsorção, dificultando sua retirada, provavelmente devido à interações eletroquímicas entre o solo e a molécula parcialmente dissociada. Clay & Koskinem (1990), mostram que as *s*-triazinas não são totalmente dessorvidas, variando entre 5,5 a 40% do total de atrazina adsorvida.

Tabela 4: Porcentagens dessorvidas

Herbicidas	Solo 2	Solo 3	Solo 4
Ametrina	n.d.	n.d.	3,3

Atrazina	n.d	n.d	17,2
Simazina	n.d.	n.d.	19,9
Prometrina	20,5	26,3	3,9
Metamitron	n.d.	n.d.	31,6

n.d. não determinado

CONCLUSÕES:

Existem diferenças na adsorção e dessorção das *s*-triazinas pelos diferentes solos. Isto sugere que a possibilidade de lixiviação e/ou escoamento superficial desses compostos dependerá das características de cada solo. Assim, de acordo com a escala de McCall as *s*-triazinas estudadas apresentaram potencial de lixiviação classificados como muito alto a alto (perfil 1), médio a muito alto (perfil 2), baixo a alto (perfil 3), médio abaixo (perfil 4) e médio a muito alto (perfil 5). Dessa forma, não se deve recomendar a utilização desses produtos na região de Ubatuba, SP, naqueles solos com perfis similares aos perfis 1, 2 e 3, devendo-se avaliar caso a caso as recomendações de uso naqueles perfis similares aos perfis 3 e 4.

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa Científica e Tecnológica de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro para a realização do trabalho.

BIBLIOGRAFIA:

- ABATE, G. e MASINI, J.C. 2005. Sorption of Atrazine, Propazine, Deethylatrazine, Deisopropylatrazine and Hydroxyatrazine onto Organovermiculite. *J. Braz. Chem. Soc.*, 16 (5):936-943, 2005.
- CERDEIRA, A.L.; COUTINHO, H.L.C.; SANTOS, N.A.G.; PARAIBA, L.C.; LANCHOTE, V.L. Comportamento de Triazinas na Bacia do Alto Taquari, Mato Grosso do Sul, Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS. 24., São Pedro, 2004a. Resumos, Boletim Informativo da Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, 10: suplemento. p.52.
- CERDEIRA, A.L.; SANTOS, N.A.G.; PESSOA, M. C. P. Y.; GOMES, M.A.F.; LANCHOTE, V.L. Herbicide Leaching on a Recharge Area of Guarany Aquifer, Brazil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS. 24., São Pedro, 2004b. Resumos, Boletim Informativo da Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, 10: suplemento. p.52.
- CLAY, S.A. e KOSKINEN, W.C. 1990. Adsorption and desorption of atrazine, hydroxyatrazine, and S- glutathione atrazine on two soils. *Weed Sci.* 38: 262-266.
- DORNELAS DE SOUZA, M.; FERRACINI, V.L.; GOMES, M.A.F.; BOEIRA, R.C.; CERDEIRA, A.L. Adsorção de Atrazina em Três Tipos de Solos Tropicais no Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS. 24., São Pedro, 2004. Resumos, Boletim Informativo da Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, 10: suplemento. Pp. 53.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). Sistema brasileiro de classificação de solos. Brasília: Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. 412 pp.
- GAO, J.P.; MAUGUHN, P.; SPITZAUER, P; KETTRUP, A. Sorption of pesticides in the sediment of the Teuflesweiher poond (southern Germany). I Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH. *Wat. Res.* 32:1662:1672. 1998.
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS (SÃO PAULO) Diagnóstico da Situação atual dos Recursos Hídricos do Litoral Norte Relatório N° 49963, 2001.
- LAIRD, D.A.; YEN, P.Y.; KOSKINEM, W.C.; STEINHEIMER, T.R.; DOWDY, R.H. Sorption of atrazine on soil clay components. *Environ. Sci. Tech.* 28:1054-1061. 1994.

- PATAKIOUTAS, G. e ALBANIS, T.A. Adsorption-desorption studies of alachlor, metolachlor, EPTC, chlorotalonil and pirimiphos-metyl in contrasting soils. *Pest. Manag. Sci.* 58: 353-362, 2002.
- PICCOLO, A.; CONTE, P.; SCHEUNERT, I.; PACI, M. 2000. Atrazine Interactions with soil humic substances of different molecular structures. *J. Environ. Qual.* 27: 1324-1333. 1998.
- RAE, J.E.; COOPER, A.; PARKER, A.; PETER, A. Contamination of groundwater by atrazine and selected metabolites. *J. Geochemical Exploration.* 64:263-276. 1998.
- RODRIGUES, B.A. & ALMEIDA, F.S. *Guia de Herbicidas.* 5. ed. Londrina - PR - Brasil, Grafmarke Ed., 2005. 592 p.
- ROY, W.R. e KAPRAC, I.G. Adsorption and Desorption of Atrazine and Deethylatrazine by Low Organic Carbon Geologic Materials. *J. Environ. Qual.* 23:549-556. 1994
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY Prevention Fate, Transport and Toxic Substances. Fate, Transport and Transformation Test Guidelines. Sediment and Soil Adsorption/Desorption Isotherm. (EPA 712-C-98-048 - Jan. 1998).
- VADER, J.A. Adsorption and Desorption of Atrazine from various Lake Sediments in Texas. Texas A&M University Report. Texas Water Resource Institute.2003.
- WEBER, J.B. Mechanism of adsorption of s-triazines by clay colloids and factors affection plant availability. *Res. Rev.* 32:93-130. 1970.
- WEED SCIENCE SOCIETY OF AMERICA. *Herbicide Handbook.* 8. ed. Lawrence, KS, USA, Weede Science Society of America, 2001. 493 p.

ESTABILIDAD, MORFOLOGÍA Y RUGOSIDAD DE AGREGADOS COMO INDICADORES DE CALIDAD DE SUELO EN EL SUDESTE BONAERENSE, ARGENTINA

M. Fernanda Alvarez^{1,2}, Lia F. Montti^{1,3}, M.L Osterrieth² y J.L. del Río²

¹CONICET. ² Centro de Geología de Costas y del Cuaternario, FCEyN, UNMdP, Dean Funes 3350, Mar del Plata (7600). ³Laboratorio de Ecología Funcional, Depto. de Ciencias Biológicas, FCEyN, UBA, Ciudad Universitaria Pabellón II, Nuñez, Buenos Aires.

STABILITY, MORPHOLOGY AND ROUGHNESS OF AGGREGATES AS INDICATORS OF SOILS QUALITY IN SOUTHEAST BONAERENSE, ARGENTINA.

Abstract

The aim of this study is to evaluate the stability, morphology, and roughness of aggregates as indicators of soils quality in soils with different management practice (reserve, grassland, cultivated and forested).

The results show the higher stability of aggregates in soils of reserve, grassland, and eucalyptus plantation. We observed three aggregates morphologies in all the soils analyzed. The surface of the aggregates in cultivated soils were less rough than the rest of the soils.

The parameters analyzed are good indicators of soil quality because they are sensitive to changes generated by management practice.

Key words: characterization of aggregates, management practices, indicators edaphics.

INTRODUCCIÓN

Un indicador ambiental es una variable que provee una información agregada, sintética sobre un proceso determinado más allá de su propio significado, y debe además atender a un claro interés social ya que debe asistir a la toma de decisiones (Gallopín, 1996).

Usualmente los indicadores pueden responder a distintos enfoques organizacionales: temático, sectorial, espacial, ecosistémico, causal, y se basan en el modelo Presión-Estado-Respuesta.

El proyecto REDESAR (Red de Indicadores de Sustentabilidad de Eco-agrosistemas), que impulsa el presente aporte, postula la aplicación de un sistema de indicadores causales aplicados fundamentalmente a suelos y aguas. En tal sentido la morfología, rugosidad y estabilidad de agregados pueden resultar eficientes y eficaces indicadores de estado de la calidad de un suelo.

La calidad de suelo puede definirse como su capacidad para funcionar dentro de los límites de un ecosistema, sostener la productividad biológica, mantener la calidad ambiental y promover la salud de plantas y animales (Doran y Parkin, 1994).

Larson y Pierce (1991) recomendaron una serie de indicadores de calidad del suelo: Minimum data set (MDS) sensibles a los efectos del manejo. Dentro de los indicadores físicos la estabilidad de agregados es el aspecto más estudiado hasta el momento (Vázquez et al., 1990; Orellana y Pilatti, 1994; Gregorich et al., 1997; Pilatti et al. 1998, Wilson et al., 2000) y es considerada por varios autores, propiedad considerada por como la que mejor refleja los cambios que se suceden en el corto y largo plazo, como consecuencia de las prácticas de manejo que se aplican

Los estudios de la morfología y rugosidad superficial de los agregados de suelos en campos naturales y afectados por distintas prácticas agrícolas son escasos (Zobeck y Onstad, 1987; Morrás, et al., 1999; Alvarez, et al, 2004) por lo que este trabajo constituye un primer antecedente para el sudeste bonaerense.

Los Argiudoles típicos, suelos mayoritarios del SE bonaerense muestran una tendencia masiva a la degradación como consecuencia de las prácticas agro-hortícolas, con importantes pérdidas de la estructura, la fracción coloidal orgánica e inorgánica y diversidad biológica (Orellana y Pilatti, 1994; Osterrieth y Maggi, 1996; Osterrieth et al., 1998; 2001; 2002; Elissondo et al., 2001; Vidal y Costa,

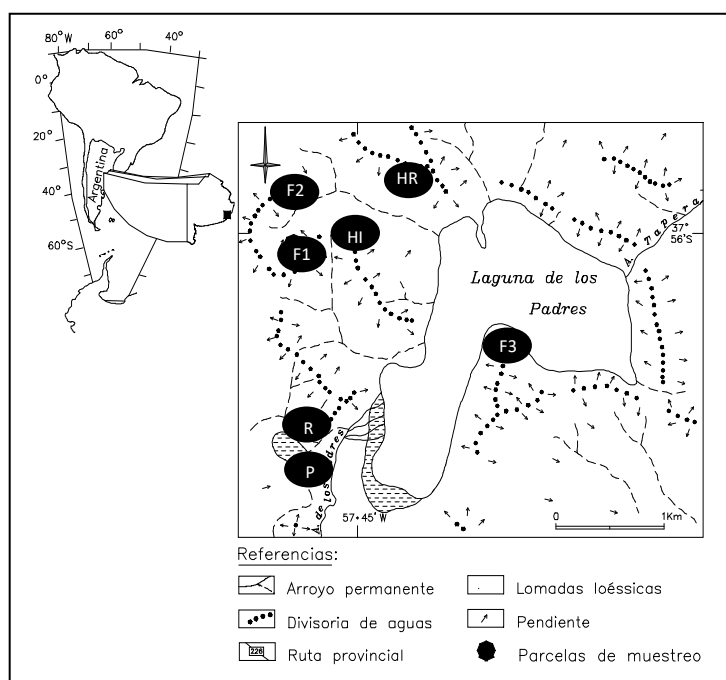
1998). Además, en estos mismos suelos se han introducido especies arbóreas exóticas en forma de montes, en su mayoría pinos y eucaliptos. El efecto que estas plantaciones provocan en los Argiúdoles típicos posee escasos antecedentes en la zona de estudio (Montti y Osterrieth 2002; Montti, 2002). Por lo expuesto el objetivo del presente trabajo es evaluar los parámetros físicos: estabilidad, morfología y rugosidad de agregados en suelos con distintos tipos de uso, como posibles indicadores de calidad de Argiúdoles típicos del sudeste bonaerense.

MATERIALES Y METODOS

El estudio se realizó en la zona de Sierra y Laguna de los Padres, a los $37^{\circ}56' S$ y $57^{\circ}44' W$, partido de General Pueyrredón, provincia de Buenos Aires (Figura 1).

Los suelos del área pertenecen a la denominada Serie Mar del Plata 26 (INTA, 1987), una consociación dominada por Argiúdoles típicos, ubicados en los sectores más elevados de las lomas loésicas, Haplúdoles thaptoárgicos en las partes llanas y Haplúdoles ácuicos en los bajos. Se trabajó en el epipedón mólico de parcelas sometidas a diferentes tipos de uso de suelo: Parcela R (reserva): suelo nunca laboreado, pertenece a la Reserva Intangible de Laguna de Los Padres; Parcela P (pastura natural): suelo que soporta ganado vacuno; Parcela HR (hortícola reposo): suelo sometido a cultivo hortícola con reposo 1992-1994; Parcela HI (hortícola intensivo): suelo sometido a cultivo hortícola durante los últimos 30 años; Parcelas F1, F2 y F3 (forestadas): F1: monte de pinos de 20 años; F2: monte de pinos de más de 30 años, con uso de hormiguicidas y remoción y retiro del mantillo con periodicidad; F3: monte de eucaliptos de más de 50 años, sin ningún tipo de control o manejo.

Figura 1. Mapa de ubicación de la zona de estudio. R: reserva. P: pastura natural. HR: cultivo hortícola con reposo. HI: cultivo hortícola intensivo. F1: monte pino 20 años. F2: monte pino 30 años. F3: monte eucalipto.



a- Estabilidad de agregados: se realizó según el método modificado de Hénin *et al.* (1972), utilizado en estudios previos para estos mismos suelos por Orellana y Pilatti, 1994; Borrelli, 2005. Se tamizaron las muestras durante 10 minutos en tamizadora eléctrica, obteniéndose 4 rangos de tamaños de agregados: 2-1,4 mm; 1,4 -1 mm; 1-0,7 mm y 0,7-0,35 mm. Se prepararon 11 placas de petri conteniendo 5 réplicas de 10 agregados cada una, por cada muestra. Además, se prepararon 11 soluciones desde agua hasta alcohol puro incrementando un 10% el volumen de alcohol, hasta llegar al 100 %. Los agregados fueron saturados por las diluciones y luego de 10 minutos se contaron los agregados que no presentaron estallidos.

b- Caracterización de agregados: se realizó a escala mesoscópica bajo lupa binocular. Se pesaron los 4 rangos de tamaño de agregados obtenidos en el tamizado y se trabajó sobre el rango que representaba el

mayor peso en la muestra. En cada uno se contaron 100 agregados y se clasificaron en base a la rugosidad y morfología de clastos para microestructura de suelo establecido por Bullock *et al.* (1985).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

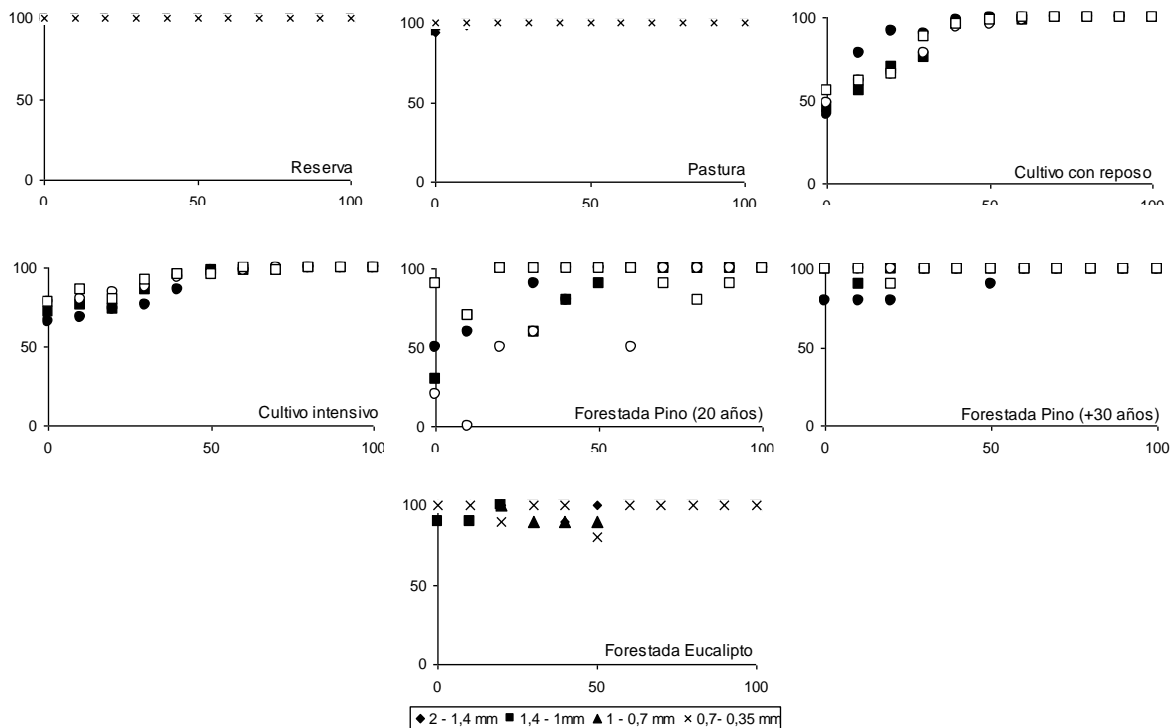
a- Estabilidad de agregados:

Los mayores porcentajes de agregados estables en orden decreciente se observaron en las parcelas de reserva (R), pastura (P), bosque de eucalipto (F3), bosque de pino de 30 años (F2), cultivo intensivo (HI), cultivo con reposo (HR) y bosque de pino de 20 años (F1) (Figura 2).

Según Santanatoglia y Fernández, 1983; Chagas *et al.*, 1995, existe una estrecha relación entre la estabilidad estructural y las formas de carbono, que confirman la capacidad de estas como agentes cementantes de los agregados. Varios estudios coinciden en que la materia orgánica es uno de los principales indicadores de la calidad del suelo; sin embargo, es importante considerarla junto con otras propiedades ya que su variación es demasiado lenta para reflejar diferencias entre manejos recientes

La mayor estabilidad estaría relacionada al alto contenido de materia orgánica registrado en estas parcelas: 8.35% (R), 10.6% (P), 14.86% (F2) y 18.87% (F3); mientras que la menor estabilidad coincide con bajos contenidos de materia orgánica: 5.15% en la parcela cultivada con reposo y 5.25% en la parcela con cultivo intensivo (Borrelli, 2005; Montti, 2002).

FIGURA 2. A: Estabilidad estructural de los diferentes tamaños de agregados en distintas condiciones de uso de suelo. X: porcentaje de agregados estables. Y: porcentaje de alcohol. **B:** . Porcentaje de morfologías de agregados en las distintas condiciones de uso. R: reserva. P: pastura. HR: hortícola con reposo. HI: hortícola intensivo. F1: forestada pino 20 años. P2: forestada pino más de 30 años. F3: forestada eucalipto. **C:** Morfologías y rugosidad de agregados



La parcela de cultivo HR a pesar de haber tenido 2 años de reposo presentó porcentajes de estabilidad levemente menores a la de cultivo intensivo (HI). Esto podría relacionarse a que en esta última se realizaron rotaciones de cultivos (avena-papa-zanahoria-maíz), mientras que en HR se realizó un monocultivo de zanahoria. Con esta labor se estaría incorporando materia orgánica al suelo por el enterramiento de rastrojos, lo que contribuye a una mayor estabilidad de la estructura (Constantini *et al.*, 1997).

En las parcelas forestadas los resultados sugieren que la cubierta forestal con escasas o nulas prácticas de manejo, permiten la recuperación de la estabilidad estructural de los horizontes superficiales de los Argiudoles de igual manera que si estos permanecen bajo cobertura vegetal autóctona (Montti, 2002). Sin embargo, la parcela forestada con pinos más jóvenes, 20 años (F1), a pesar de su alto contenido de materia orgánica (13.75%), presentó un bajo porcentaje de agregados estables. Lo que indica que el laboreo realizado en esta parcela fue más intenso provocando una desagregación de la estructura, con un tiempo insuficiente para la recuperación de la misma.

b- Caracterización de agregados:

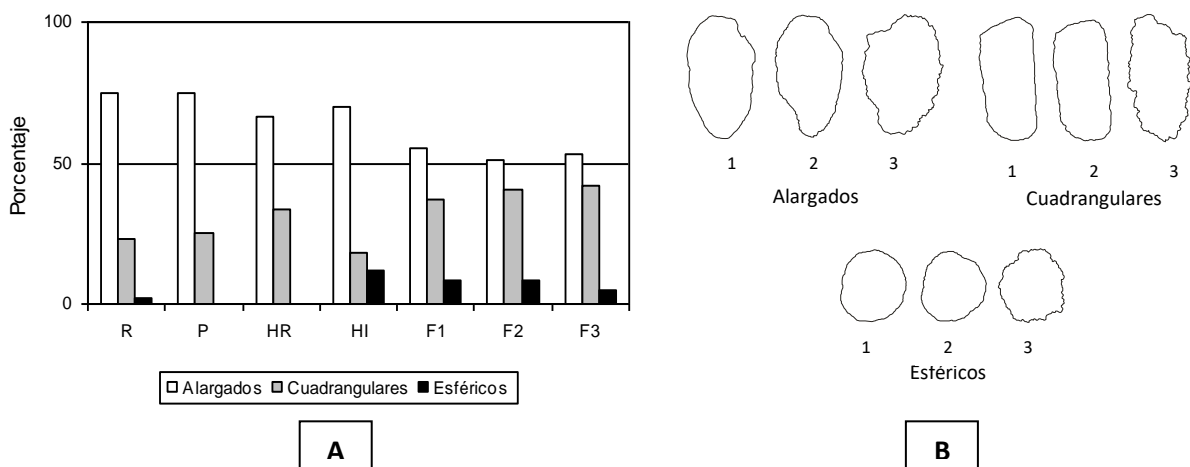
En todas las parcelas se observaron 3 morfologías recurrentes de agregados: alargados (>50%), cuadrangulares 30% y esféricos (7%). Estas últimas fueron escasas o estuvieron ausentes en las parcelas con suelos no laboreados (R y P).

Morrás, *et al.*, (1999) señala para suelos tropicales que estos agregados esféricos son consecuencia de las presiones ejercidas por el laboreo y del roce mutuo entre los agregados.

En las parcelas cultivadas (HR, HI) los agregados presentaron una superficie aproximadamente lisa, mientras que en las parcelas forestadas (F1, F2 y F3) se observaron agregados de aspecto ondulado. La rugosidad fue más marcada en las parcelas de reserva y pastura (R y P). Esto se relaciona a lo mencionado por Zobeck y Onstad (1987), las labranzas afectan diversas propiedades del horizonte superficial de los suelos, modificando la distribución del tamaño de agregados y la rugosidad superficial.

Teniendo en cuenta los resultados hasta aquí obtenidos podría establecerse una relación entre la morfología y la estabilidad de agregados para cada una de las parcelas. En aquellas donde no se efectuó ninguna práctica (R y P) se observó un alto porcentaje de agregados estables y las formas esféricas estuvieron ausentes o se encontraron en pequeños porcentajes. Mientras que en las parcelas cultivadas y forestadas (HR, HI, F1, F2 y F3) la estabilidad de agregados fue menor y se observaron las tres morfologías mencionadas arriba.

FIGURA 3. A: Porcentaje de morfologías de agregados en las distintas condiciones de uso. R: reserva. P: pastura. HR: hortícola con reposo. HI: hortícola intensivo. F1: forestada pino 20 años. P2: forestada pino más de 30 años. F3: forestada eucalipto. **B:** Morfologías y rugosidad de agregados. 1: lisos. 2: ondulados. 3: rugosos.



CONCLUSIONES

En este trabajo los resultados obtenidos revelan una mayor estabilidad de agregados en las parcelas con suelos no laboreados (R), de pastura (P) y forestada con pino de 30 años (F2) y eucalipto (F3). Mientras que en las parcelas sometidas a cultivo hortícola con reposo e intensivo (HR y HI) y las forestadas con pino de 20 años (F1) la estabilidad de los agregados fue menor.

Se identificaron 3 morfologías de agregados (alargados, cuadrangulares y esféricos) en todas las parcelas sometidas a distintas prácticas (HI, HR, F1, F2 y F3), mientras que en las parcelas no laboreadas (R y P) no se evidenciaron las formas esféricas.

Los agregados de parcelas cultivadas y forestadas presentaron una leve rugosidad superficial, producto del intenso laboreo del suelo realizado en las mismas, mientras que en las parcelas de reserva y pastura la rugosidad fue más marcada.

Se pudo establecer una relación entre la estabilidad y morfologías de agregados, las formas alargadas estarían relacionadas a un aumento de la estabilidad, mientras que las formas esféricas a una disminución de la misma.

Los distintos usos de los Argiudoles típicos del sudeste bonaerense afectaron la calidad de los mismos, las prácticas agro-hortícolas efectuadas durante varios años provocaron una marcada degradación, mientras que las especies exóticas como pinos y eucaliptos con un tiempo considerable de plantación permiten la recuperación de la estructura de estos suelos.

La morfología, rugosidad y estabilidad de agregados son propiedades físicas fácilmente medibles y sensibles a cambios generados por las prácticas de manejo, por lo que constituyen buenos indicadores de la calidad del suelo.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó mediante el Proyecto REDESAR BID 121/0C-AR-PITR 2003/439 y EXA. 292/04 de la UNMDP. Los autores también agradecen a la cartógrafa Mónica Tomas por la realización del mapa de ubicación.

BIBLIOGRAFÍA

- Alvarez, M.F.; L.F. Monti y M.L. Osterrieth. Morfología y estabilidad de agregados en Argiudoles típicos bajo distintos tipos de uso. Actas XVI Congreso Geológico Argentino. Pg 137.
- Borrelli, N. 2005. Contenido de silicofitolitos y su posible rol en el ciclo biogeoquímico de la sílice y en la estabilidad estructural de Argiudoles típicos de Laguna de Los Padres, Buenos Aires. En: Fitolitos. Estado actual de sus conocimientos en América del Sur. (En prensa).
- Bullock, P., Fedoroff N., Jongerious, A., Stoops, G., Tursina, T., Babel, U. 1985. Handbook for soil thin section description. Waine Research Publications, Wolvehampton. 150 p.
- Chagas, C.I.; Santanoglia, O.J. y M.G. Castiglioni. 1995. Tillage and cropping effects on selected properties of a Argiudoll in Argentina. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 25: 643-655.
- Constantini, A.; Cosentino, D.; y M. Fertig. 1997. Cambios en fracciones carbonadas y en propiedades físicas del suelo como consecuencia de diferentes sistemas de labranzas. Actas XXVI Congreso Brasileiro de Ciencia do Solo. Pg 79.
- Doran, J, & T. Parkin. 1994. Defining and assessing soil quality. Soil Science Society of America. 677: 3-21.
- Elisondo E., Costa J.L., Suero E., Fabrizzi L.P., y Garcia, F. 2001. Evaluación de algunas propiedades físicas del suelo luego de la introducción de labranzas verticales en un suelo bajo siembra directa. Ciencia del Suelo. V: 19-1. Pg.11.
- Gallopín, G.C. 1996. Environmental and sustainability indicators. A system approaches. Environmental Modelling & Assesment 1: 101-117.
- Gregorich, E.G., Carter, M. R., Doran, J.W., Pankhurst, C.E. & L.M. Dwyer. 1997. Biological attributes of soil quality. En: Gregorich, E.G., Carter, M.R. (Eds). Soil quality for crop production and ecosystem health. Elsevier Science Publisers, Amsterdam, The Netherlands. pp. 81-113.
- Hénin, S., Gras R. y Monnier, G. 1972. La estabilidad estructural. En: El estado físico del suelo y sus consecuencias agronómicas. Madrid. Ediciones Mundi-Prensa. Pg.125-158.

- INTA., 1987. Unidad de Recursos de Suelos: Mapa geomorfológico y de suelos de la provincia de Buenos Aires. Escala 1:50.000. Castelar.
- Larson, W. & F. Pierce. 1994. The dynamics of soil quality as a measure of sustainable management. *Soil Science Society of America*. 677: 37-51.
- Montti, L.F. 2002. Efecto de las plantaciones de pinos y eucaliptus sobre las propiedades morfológicas físicas y químicas de los Argiudoles típicos en Sierra de los Padres, Bs. As. Tesis de grado.
- Montti L.F. y Osterrieth, M. 2002. Efecto de las plantaciones de pinos y eucaliptus sobre las propiedades físicas-químicas de Argiudoles típicos (Sierra de los Padres, Bs. As.). *Actas del XVIII Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo*. Puerto Madryn, Argentina. Pg 60.
- Morrás, H., Leyva, E. y G. Pícolo. 1999. Modificaciones de la morfología y porosidad de agregados en un Ultisol bajo diferentes tratamientos culturales (Misiones, Argentina). 14° Congreso Latinoamericano de la Ciencia del Suelo. Pucón, Chile. En CD.
- Orellana, J. y Pilatti, M. 1994. La estabilidad de agregados como indicador edáfico de sostenibilidad. *Ciencia del Suelo*. Vol. 12: 75-80.
- Osterrieth, M. y Maggi, J. 1996. Variaciones cuali-cuantitativas de la fracción arcilla en Argiudoles afectados por prácticas agrícolas en Laguna de Los Padres. Buenos Aires. *Actas VI Reunión Argentina de Sedimentología*. 337-342.
- Osterrieth, M., Fernández, C., Bilat, Y., Martínez, P., Martínez, G. y Trassens, M. 1998. Geoecología de Argiudoles típicos afectados por prácticas hortícolas en la llanura pampeana. Buenos Aires, Argentina. XVI Congreso Mundial de la Ciencia del Suelo. Montpellier, Francia. SIMP. 32. CD:1-8.
- Osterrieth, M., Borrelli, N., Martínez, P., García Calderón, N., Scampini, E., Trassens M., Bernava, V. y Miglioranza, K. 2001. Geoecología y degradación de Argiudoles típicos afectados por prácticas hortícolas, Buenos Aires, Argentina. III Reunión Argentina de Geología Ambiental y Ordenamiento del territorio. Resúmenes I: 39.
- Osterrieth, M., Teruggi, I. y Ceccanti, B. 2002. Caracterización de la macroporosidad mediante analizador óptico-electrónico de imágenes en Argiudoles sometidos a prácticas hortícolas. XVII Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. CD:6pp.
- Pilatti, M., J., Orellana de y O., Felli. 1998. Indicadores edáficos en agricultura sostenible. II) Idoneidad de variables edáficas para evaluar sostenibilidad en agroecosistemas. *Actas XVI Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo*. 235.
- Santanatoglia, O.J. y N.R. Fernández. 1983. Estabilidad estructural y contenido de gomas microbianas bajo distintos tipos de manejo, en suelos de la Serie Ramallo (Argiudol vértico). *Ciencia del Suelo* 1:43-49.
- Vázquez, M.; L., Berasategui; E., Chamorro; L., Taquini y L., Barberis. 1990. Evolución de la estabilidad estructural y diferentes propiedades químicas según el uso de los suelos en tres áreas de la pradera pampeana. *Ciencia del Suelo* 8:203-210.
- Vidal, C. y Costa, J.L. 1998. Evaluación de algunas propiedades físicas en sistemas de labranza reducida y siembra directa. *Actas XVI Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo*. Villa Carlos Paz. Pg. 211.
- Wilson, M.G.; C.E. Quintero; N.G. Boschetti; R.A. Benavides y W.A. Mancuso. 2000. Evaluación de atributos del suelo para su utilización como indicadores de calidad y sostenibilidad en Entre Ríos. *Revista de la Facultad de Agronomía*, 20 (1): 23-30.
- Zobeck, T.M. y Onstad, C.A. 1987. Tillage and rainfall effects on random roughness: a review. *Soil Till. Res.* 9: 1-20.

VALOR-L DE CADMIO Y EFECTO DEL pH EN SUELO TRATADO CON LODO DE AGUAS ALBAÑALES

Felipe Carlos Alvarez Villanueva^{1,2}, Anderson Ricardo Trevizam¹, Antonio Enedi Boaretto¹, Takashi Muraoka¹, Cassio Hamilton Abreu Junior¹, Virgilio Nascimento Filho¹, Henriqueta Maria Gimenes Fernandes¹, Keite Maria Valverde¹, Ana Carolina Santos Ribeiro¹

¹ Pós-Doctorado. Universidade de São Paulo, Centro de Energia Nuclear na Agricultura. Caixa Postal 96, CEP 13400-970 Piracicaba, SP. E-mail: falvarez@cena.usp.br

² Investigador auxiliar. Instituto de Investigaciones Fundamentales en Agricultura Tropical. Santiago de las Vegas, Código Postal 17200, Ciudad de la Habana, Cuba.

*Trabajo financiado por
FAPESP

Cadmium L-value and pH effect in sewage sludge-amended soil

Abstract

Generally, the cadmium (Cd) occurs as mineral combined with other elements as oxides, halures, sulfate or sulphide. The Cd is present in all soils, fertilizers, sewage sludge (SS) and urban or industrial waste. The use of SS in agricultural area can be an antropogenic way of Cd contamination and therefore demand information on its phytoavailability in soil. The objective of this work was to evaluate the phytoavailability of Cd in a sewage sludge-amended Oxisol (Typic Hapludox) and the pH effect using the ¹⁰⁹Cd L-value method and DTPA extraction. The experimental units were plastic pots with capacity for 2.5 kg of soil, arranged in a completely randomized design and the treatments in 5 x 3 factorial model, five dose of SS equivalents to 0, 15, 30, 45 and 60 Mg ha⁻¹ (dry basis) and three pH 4,16 original of soil, 4,71 and 5,83 with three replications. The soil was collected from the upper 0-20 cm layer, Piracicaba, State of São Paulo, Brazil. The sludge, named "Jundfertil" was thoroughly mixed with the soil and incubated for 30 days, then an aqueous solution containing 148 kBq of ¹⁰⁹Cd and 4 µg of Cd (CdCl₂) was added and incubated again for 15 days. After the incubation, a representative soil sample was taken from each treatment for Cd availability determination with DTPA extractant. Two maize plants (*Zea mays* L.), single hybrid P30F80, for pot were grown for 40 days. The Cd analysis in plants was carried out by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry and ¹⁰⁹Cd radioactivity measured in multi-channel gamma-ray spectrometry analyzer coupled to Ge(Li) detector. The concentration and accumulated Cd in the above ground plant, Cd L-value in soil and DTPA extractable Cd was increased with the SS dose and generally decreased with the increasing pH. The correlations among the metal accumulated in plant with the L value and DTPA extractable Cd was an evidence of the efficiency of both methods to predict phytoavailability of Cd in the sewage sludge-amendment soil.

Key words: Cadmium, L value, phytoavailability.

Introducción

Entre los elementos no esenciales para el desarrollo de sistemas vivos, el cadmio (Cd), por su potencial tóxico, es el de mayor preocupación en relación con el sistema suelo-planta y consecuentemente a la entrada en la cadena alimentar.

El tratamiento de las aguas albañales de las ciudades produce un residuo sólido llamado lodo albañal (LA). Por su riqueza en nutrientes, principalmente nitrógeno y fósforo, el LA es un producto de interés agrícola y es utilizado en muchos países como fertilizante (Binder et al., 2002). Análisis de la composición química de LA demuestran la presencia de elementos potencialmente tóxicos (EPT) en esos residuos que varían cualitativa y cuantitativamente según su origen. El uso de LA en áreas agrícolas puede ser una vía antropogénica de contaminación de suelos con cadmio y por tanto es importante el estudio de su fitodisponibilidad.

Por su simplicidad y rapidez, los extractores químicos son los más utilizados para evaluar la disponibilidad de elementos, benéficos o tóxicos, en el suelo, pero, no siempre su correlación con la absorción por las plantas ha sido significativa, no resultando suficientemente adecuados para predecir

fitodisponibilidad. Según Berton (2000), eso sucede porque los extractores químicos no simulan la fisiología de las plantas en la absorción de elementos.

El método más apropiado para determinar la fitodisponibilidad debe contemplar tanto los procesos químico-físicos que suceden en el suelo como los procesos fisiológicos y reacciones que ocurren en la rizosfera de las plantas. El método de dilución isotópica utilizando un isótopo radioactivo (valor L), determinado a través de las plantas por la relación entre las actividades adicionada al suelo y la absorbida por estas (Larsen, 1952; Fardeau et al., 1996) es condicionado por la integración de los procesos químico-físico del suelo y fisiológico de las plantas y por tanto, puede ser considerado como un índice químico-físico-fisiológico que mejor representa la fitodisponibilidad de elementos en el suelo.

El presente trabajo tuvo por objetivo determinar la fitodisponibilidad de Cd en función de las dosis de LA adicionadas en un Oxisol (Typic Hapludox) y la acidez del suelo utilizando los métodos del valor L y de extracción con DTPA.

Materiales y métodos

El trabajo fue realizado en casa de vegetación en el CENA/USP, Piracicaba, Brasil, utilizando muestras de tierra tomadas a la profundidad de 0-20 cm de un Oxisol (Typic Hapludox) de pH 4,16 en CaCl_2 0,01 M, materia orgánica 16 g dm^{-3} , P 1,0 mg dm^{-3} , K 2,6 mmol $_c$ dm^{-3} , Ca 13,0 mmol $_c$ dm^{-3} , Mg 4,0 mmol $_c$ dm^{-3} , CTC 83,6 mmol $_c$ dm^{-3} y textura medio arcillosa determinados por las metodologías descritas en EMBRAPA (1997) y Raij et al. (1987).

El lodo albañal utilizado denominado "Jundfertil" de la Compañía de Saneamiento de la ciudad de Jundiaí/São Paulo, Brasil, tenía pH 2,8 en CaCl_2 0,01 mol L^{-1} y contenía 348 g kg^{-1} de materia orgánica, fósforo 5,5 mg kg^{-1} , potasio 1,00 g kg^{-1} , calcio 10,8 g kg^{-1} , magnesio 1,7 g kg^{-1} , aluminio 13,1 g kg^{-1} y cadmio 47,42 mg kg^{-1} .

El experimento siguió un diseño completamente aleatorizado, siendo las unidades experimentales macetas plásticas con capacidad para 2,5 kg de tierra. Los tratamientos siguieron un modelo factorial 5 x 3, cinco dosis de LA, equivalentes a 0, 15, 30, 45 y 60 Mg ha^{-1} (base seca) y tres pH 4,16 original del suelo, 4,71 y 5,83 con tres repeticiones. Las dosis de LA fueron establecidas cuidando que la mayor dosis no sobrepasara el límite máximo permitido para el Cd, de acuerdo con la norma vigente en el Estado de São Paulo (CETESB, 1999). El pH 4,71 y 5,83 del suelo fue obtenido mediante aplicación de mezcla de carbonatos de calcio y magnesio de grado analítico. Después de ajustar el pH, 2 kg de tierra fueron colocados en las macetas, se adicionó el LA, homogeneizó e incubó por 30 días. Al terminar la incubación, fue adicionado 100 mL de solución que contenía 4 μg de Cd (CdCl_2) y 148 kBq de ^{109}Cd e incubado otra vez por 15 días. Todas las incubaciones fueron realizadas manteniendo la humedad a 70 % de la capacidad de retención de agua del suelo. Después de la incubación, muestras de tierra representativas de cada tratamiento fueron retiradas para la determinación de Cd disponible con solución extractora DTPA pH 7,3 (Lindsay & Norvell, 1978), determinación de pH y tenor de (H+Al).

Todos los tratamientos recibieron 150 mg kg^{-1} de K. El tratamiento testigo recibió fertilización nitrogenada, 50 mg kg^{-1} en el momento de la siembra y 150 mg kg^{-1} a los 15 días de la germinación de las semillas utilizando una relación de 79,85 % de N en la forma de nitrato de calcio y 20,15 % en la forma de sulfato de amonio para que ocurra la menor variación posible en el pH del suelo (Raij et al., 1996).

Dos plantas de maíz (*Zea mays* L.), híbridos simples P30F80, por maceta fueron dejadas crecer por 40 días. Las plantas colectadas fueron secadas en estufa, medido el peso seco y sub-muestras sometidas a digestión nitro-perclórica (Bataglia, et al.1983). En las soluciones obtenidas se realizó análisis de Cd por espectrometría de emisión con fuente de plasma inducida y medición de la actividad del ^{109}Cd por espectrometría gamma en analizador multicanal acoplado a un detector de Ge(Li).

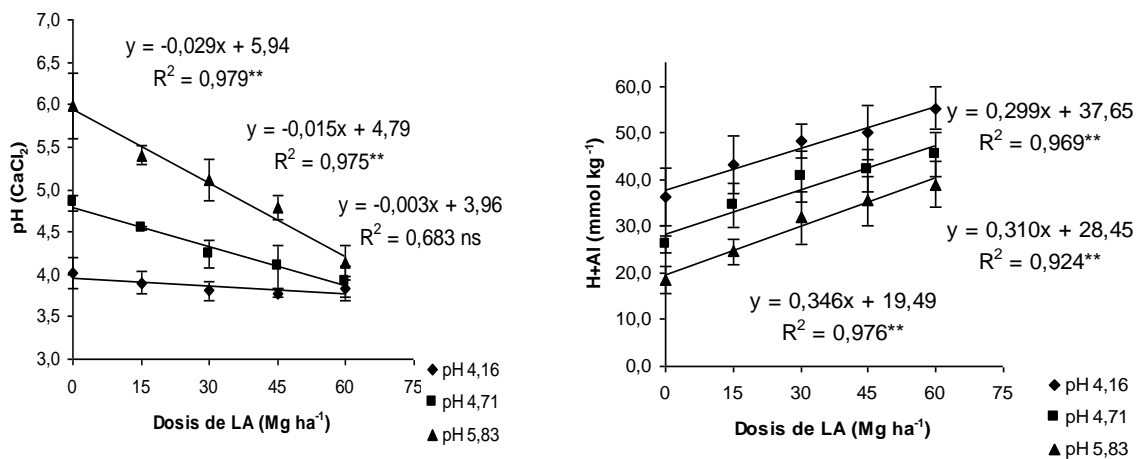
Para la interpretación de los resultados fue realizado análisis de variancia mediante el programa SAS (SAS, 1996). El efecto de las dosis de LA fue evaluado por medio de análisis de regresión cuando el análisis de variancia (prueba F) detectó diferencias significativas entre tratamientos. La fitodisponibilidad de Cd fue evaluada a través de la correlación lineal entre Cd acumulado en la planta con el valor L y con la extracción de Cd por DTPA.

Resultados y discusión

El rendimiento de materia seca aumentó con la aplicación de LA en los suelos de pH 4,71 y 5,83 ajustándose a una correlación cuadrática significativa de R^2 0,959 y 0,996 respectivamente. En el suelo

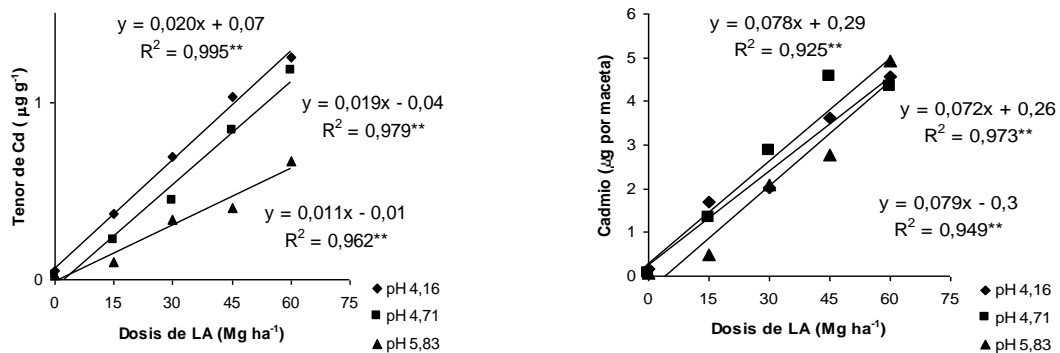
de pH 4,16 la materia seca producida mostró poca variación con las dosis y correlación no significativa. El mayor rendimiento fue obtenido en el suelo de pH 5,83 con 160 % de incremento en relación al testigo y el menor rendimiento en el suelo de pH 4,16 siendo del 50 % en relación a los rendimientos del suelo de pH 5,83. En el suelo de pH 4,71 hubo una caída en el rendimiento con la dosis de 60 Mg ha⁻¹ de LA igualándose al tratamiento testigo. Las menores producciones de materia seca en los tratamientos testigo se debe a la deficiencia de nutrientes mientras que, en el resto de los tratamientos posiblemente se debe a toxicidad por aluminio. En la figura 1 se muestra el aumento de la acidez y del tenor de (H+Al) proporcionado por el LA en el suelo, debido a su pH fuertemente ácido y contenido de aluminio. La toxicidad por aluminio es probablemente el factor más limitante en suelos ácidos, sobre todo de pH < 5,0. El efecto tóxico del exceso de Al³⁺ sobre el crecimiento de las raíces puede comprometer seriamente el crecimiento y rendimiento de la planta. A pH ≤ 4,5, la toxicidad de los iones H⁺ afecta las membranas y respiración de las raíces y limita el crecimiento de bacterias benéficas del suelo (Malavolta, 1980).

Figura 1. Variaciones del pH inicial y concentración de (H+Al) del suelo en función de las dosis de LA aplicadas. ** Indica correlación significativa a $P \leq 0,01$ por la prueba *F*.



El tenor y cantidad de Cd acumulado en las plantas fue creciente con las dosis de LA y siguieron una relación lineal significativa (Figura 2). Ambos índices variaron también con el pH del suelo. El tenor de Cd fue menor en el suelo de pH 5,83. El aporte creciente de Cd con el lodo y aumento de la acidez justifican el comportamiento de esos dos índices con las dosis de LA.

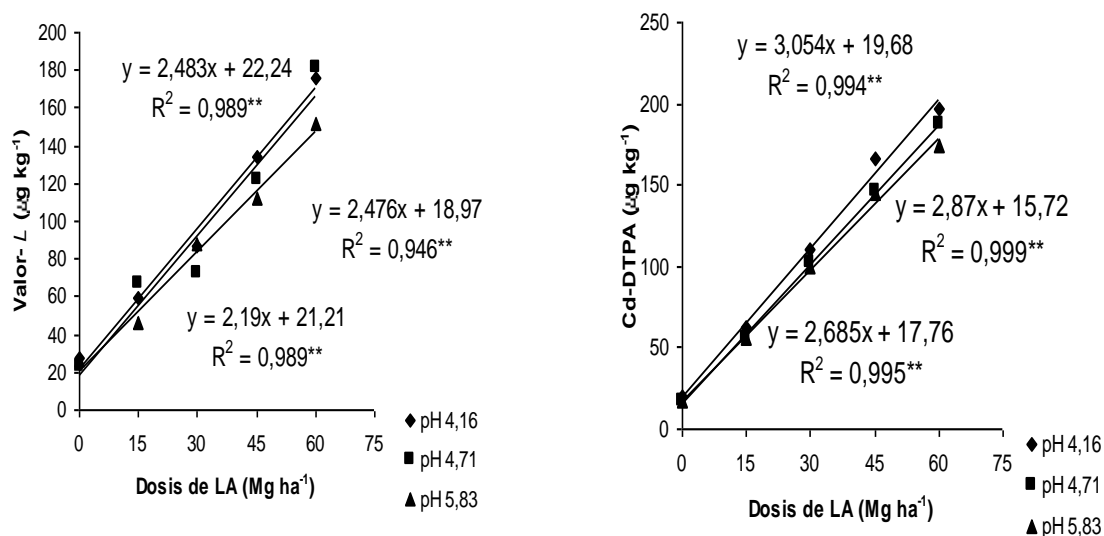
Figura 2. Tenor de Cd y acumulado en las plantas en función de las dosis de LA y pH del suelo. ** Indica correlaciones significativas a $P \leq 0,01$ por la prueba *F*.



La disminución de ambos índices con el aumento del pH del suelo indica reducción de la disponibilidad de Cd como es reflejado por las extracciones con DTPA y el valor L (Figura 3). El Cd forma compuestos menos solubles a medida que el pH es aumentado y por otra parte, la energía de adsorción en la fase sólida crece y disminuye la concentración del elemento en la solución del suelo (Alloway, 1990; Kabata-Pendias & Pendias, 1992; McLaughlin & Singh, 1999). El tenor de Cd en todos los tratamientos fue inferior al reportado por Malavolta (1994) como tóxico para las plantas.

El valor L de Cd en el suelo y la extracción con DTPA fue creciente con las dosis de LA y disminuyeron con el aumento del pH del suelo (Figura 3), ambos métodos mostraron correlaciones lineales significativas en los tres pH de suelos estudiados y con pendientes e interceptos iguales en cada pH. Valores iguales de fitodisponibilidad (valor L) e de Cd-DTPA podría ser explicado porque el Cd no es un nutriente de las plantas y su absorción ocurre fundamentalmente por factores químico-físicos. Las correlaciones lineales significativas (R^2) del tenor de Cd en las plantas con el valor L , 0,979, 0,971 y 0,989 y con la extracción por DTPA, 0,999, 0,978 y 0,942, en los suelos de pH 4,16, 4,71 y 5,83 respectivamente, reafirman que el primer método indica directamente la fitodisponibilidad del elemento y que, la disponibilidad determinada con el extractor DTPA permitió predecir la fitodisponibilidad de Cd en el suelo tratado con lodo. Estudiando fitodisponibilidad con DTPA en suelo tratado con lodo, Anjos & Mattiazzo (2001) y Simonete & Kiehl (2002) reportaron que no encontraron correlación entre el tenor de Cd en las plantas y las extracciones con DTPA. Aceptando que, el valor L al ser determinado a través de las propias plantas es el mejor índice de fitodisponibilidad, las correlaciones lineales significativas (R^2) obtenidas entre la extracción de Cd con DTPA y el valor L de 0,981, 0,871 y 0,958 en suelo de pH 4,16, 4,71 y 5,83 respectivamente, indican que la extracción de Cd con DTPA fue un buen estimador de la fitodisponibilidad de ese elemento en suelo tratado con LA.

Figura 3. Valor L y Cd extraído con DTPA como función de la dosis de LA y pH del suelo. ** Indica correlación significativa a $P \leq 0,01$ por la prueba F .



Conclusiones

1. La adición de lodo de aguas albañales aumentó los tenores disponibles y fitodisponibles de Cd en suelo Oxisol de diferente pH.
2. El pH del suelo influencia la disponibilidad y fitodisponibilidad de Cd.
3. El valor L y la solución extractora de DTPA fueron eficientes en la previsión de fitodisponibilidad de Cd en suelo Oxisol de pH 4,16, 4,71 y 5,83. Los dos índices aumentan con la dosis de LA y disminuyen con el aumento del pH del suelo.

Referencias

- ALLOWAY, B. J. 1990. Heavy Metals in Soils. New York. 339 p.
- ANJOS, A.R.M.; MATTIAZZO, M.E. Metais pesados em plantas de milho cultivadas em latossolos repetidamente tratados com biossólido. Scientia Agrícola. Vol. 57 n.4, p.769-776, 2000.
- BERTON, R.S. 2000. Riscos de contaminação do agroecossistema com metais pesados. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. (Ed.). Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente. p.259-268.
- BINDER, D.L.; DOBERMANN, A.; SANDER, D.H.; CASSMAN, K.G. 2002. Biosolids as nitrogen source for irrigated maize and rainfed sorghum. Soil Science Society of America Journal, v.66, p.531-543,
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. 1997. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA, CNPS, 212p.
- CETESB. 2001. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo, 74p.
- FARDEAU, J.C.; GUIRAUD, G.; MAROL, C. 1996. The role of isotopic techniques on the evaluation of the agronomic effectiveness of P fertilizers. Fertilizer Research. 45, p. 101-109.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. 1992. Trace Elements in Soils and Plants. CRC PRESS; Boca Raton, , 364 p.
- LARSEN, S. 1952. The use of ³²P in studies on the uptake of phosphorus by plants. Plant Soil. 4, p.1-10.
- LINDSAY, W.L.; NORVELL, W.A. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. Soil Science Society of America Journal, 42:421-428.
- MALAVOLTA, E. 1980. Elementos de nutrição mineral de plantas. São Paulo: Editora Agronômica Ceres, 254p.
- MALAVOLTA, E. 1994. Fertilizantes e seu impacto ambiental. Micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos. Piracicaba: Produquímica, 153p
- McLAUGHLIN, M.J.; SINGH, B.R. 1999. Developments in plant and soil science: Cadmium in soils and plants. Kluger Academic Publishers, The Netherlands, v.85, 271p.
- RAIJ, B. van, QUAGGIO, J.A., CANTARELA, H., FERREIRA, M.E., LOPES, A.S.; BATAGLIA, O.C. 1987. Análise química do solo para fins de fertilidade. Campinas, Fundação Cargill, 170p.
- RAIJ, B. van, CANTARELA, H., QUAGGIO, J.A., FURLANI, A.M.C. (Ed.) 1996. Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo. 2.d. Campinas: Instituto Agronômico, 285p. (Boletim Técnico, 100)
- SAS INSTITUTE. 1996. SAS/STAT user's guide. version 6.11. 4.ed. Cary: SAS Inc., 842p.
- SIMONETE, M.a.; KIEHL, J.C. 2002. Extração e fitodisponibilidade de metais em resposta à adição de lodo de esgoto no solo. Scientia Agrícola, v.59, p.555-563.

FACTORES LIMITANTES PARA LA PRODUCCIÓN AGRÍCOLA EN ARGIUSTOLES TÍPICOS DEL SUDESTE DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES (ARGENTINA)

Andrade, M.L. Covelo, E.F., Vega, F.A.

*Departamento de Biología Vegetal y Ciencia del Suelo. Universidad de Vigo. Las Lagoas, Marcosente
36310 Vigo (España). e-mail: mandrade@uvigo.es*

LIMITING FACTORS FOR AGRICULTURAL PRODUCTION IN TYPIC ARGIUSTOLLS FROM SOUTHEAST OF BUENOS AIRES PROVINCE (ARGENTINA)

Abstract

The objective of this work was to determine the chemical limiting factors for the vegetal production in seventeen Typic Argiustolls from semi-arid Pampa (Argentina). These soils have been used for many years, in intensive agriculture with two harvests by cycle: wheat-soybean, or wheat-sunflower. For each one of the analyzed chemical parameters the critical values proposed by the Soil Fertility Capability Classification, and modified by several authors, were assigned. Also, soil quality indicators were studied. After study data it was deduced existence of Mg factor, indicative of deficiency of Mg, caused by imbalance in Ca/Mg, and K/Mg ratios. Soils contain Ca and K excesses, which does necessary to change liming and fertilization formulations, mainly it is necessary the Mg addition to balance Ca, Mg and K. As special factors, due to the practices of handling and fertilization, also high heavy metal (Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb and Zn), organochlorine, and organophosphorous pesticides contents were detected, mainly caused by the constant application of fertilizers, manures, and agrochemicals that contain them. All metals content, mainly Cd, Pb and Zn in topsoils, were higher than could be expected in soils from loessic parent materials not affected by anthropic activity. These contents exceed the limits internationally recommended as reference values in not contaminated soils.

Key words: Limiting factors, degradation, imbalances, Argiustolls

Introducción

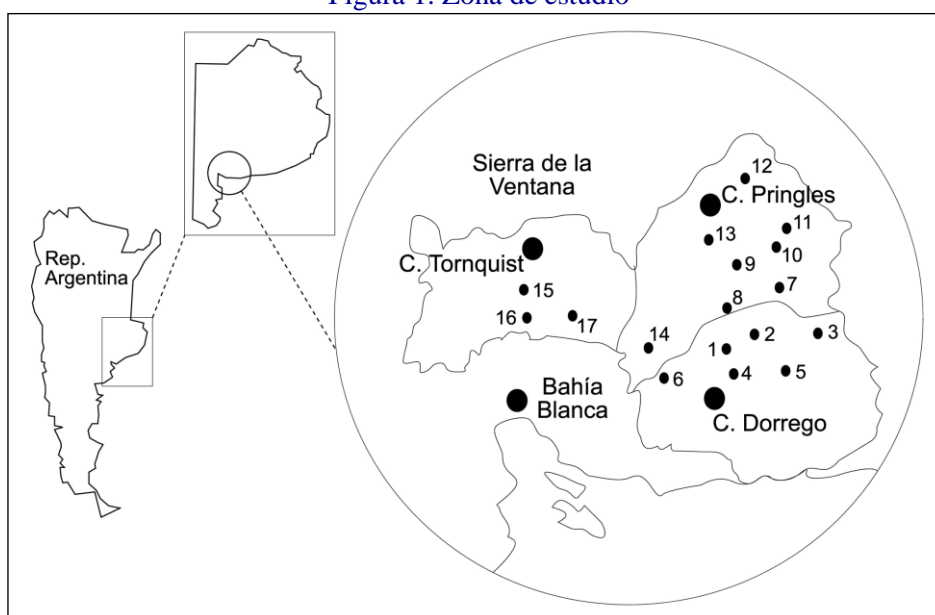
La intensificación agrícola de la República Argentina ha llevado a la introducción creciente de fertilizantes y plaguicidas en los sistemas de cultivo. La agricultura intensiva tiene una gran influencia en la contaminación del suelo por metales pesados y pesticidas debido al uso continuado de fertilizantes y plaguicidas. El nombre de Argentina se ha asociado en otras partes de mundo a extensas llanuras de suelos profundos, oscuros, capaces de producir grandes cosechas de cereales y ganado de gran calidad (Moscatelli y Pazos, 2000), pero dos tercios de la superficie están dominados por clima árido y, en estas zonas, es necesario el riego e importantes aportes para la producción vegetal. En esta zona prevalecen los suelos del orden de los Mollisoles (Moscatelli, 1991) y, dentro de ellos, los Argiustoles. Los Argiustoles típicos se asocian a suelos desarrollados sobre caliche (carbonato cálcico) y tienen limitaciones para el desarrollo vegetal relacionadas con la profundidad (García et al., 2000). A las características naturales se añade el uso constante de maquinaria agrícola agresiva, que causa impedimentos a la circulación del aire y del agua, lo cual hace necesario el uso permanente de cantidades importantes de enmiendas orgánicas de diverso origen para acondicionar el suelo. Por otra parte, los híbridos y las variedades cultivadas actualmente requieren altas contribuciones de fertilizantes. Una de las fuentes más importantes de degradación de estos suelos son los fertilizantes inorgánicos y el uso de pesticidas persistentes. Los fertilizantes usados comúnmente en Argentina incluyen metales pesados. Las rocas fosfatadas contienen altos niveles de Cd y Zn, el superfosfato y el cloruro potásico contienen Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn y el Cr está presente en el fosfato diamónico (Camelo et al., 1997). Muchos pesticidas utilizados en agricultura intensiva poseen alto contenido de Cu y Zn y de otros metales pesados (Reyzábal et al., 2000). Por otra parte, en los suelos agrícolas, otras fuentes de metales pesados son los abonos animales y las aguas residuales (Soon y Abboud 1991, Paz-González et al., 2000). Unos 1000 diversos herbicidas, fungicidas e insecticidas se utilizan en agricultura y horticultura modernas. Los compuestos que no se degradan fácilmente se acumulan en estos medios y constituyen un riesgo

para la salud (Pimentel, 1992; Melnikov, 1996). Aunque se han realizado muchos trabajos sobre la degradación química y los limitantes a la fertilidad de suelos, se ha realizado pocos estudios (Miglioranza et al., 1999; Andrade et al., 2004 y 2005) en los que se haya tratado específicamente la calidad, sobre todo debida a contenidos de pesticidas y metales pesados, de suelos de zonas semiáridas bajo manejo agrícola intensivo. Por todo ello el objetivo de este trabajo fue determinar los factores químicos limitantes a la producción vegetal en diecisiete Argiustoles típicos de la pampa semiárida (Argentina) que se están utilizando desde hace muchos años, en agricultura intensiva con dos cosechas por ciclo: trigo-soja, o trigo-girasol.

Material y métodos

El área de muestreo está representada en la figura 1. Se han seleccionado diecisiete sectores de muestreo en una zona en la que las pendientes son, en general, menores del 2% y donde prevalecen los suelos del orden de los Mollisoles y dentro de ellos, el gran grupo de los Argiustoles. Todos los suelos seleccionados son Argiustoles típicos.

Figura 1. Zona de estudio



El objetivo de la elección de los suelos y los distintos lugares estudiados fue incluir toda la gama, sobre todo, de concentraciones de pesticidas y metales pesados que podrían existir en la zona en un volumen manejable de muestras. Los criterios de selección se basaron en la antigüedad y persistencia en uso de agroquímicos y fertilizantes, cultivos desarrollados, tipos de suelo y características de los suelos. El procedimiento de muestreo, basado en investigaciones previas sobre el uso de pesticidas y fertilizantes en ambas zonas y las prácticas culturales utilizadas, fue diseñado para permitir, con un número relativamente pequeño de muestras, una evaluación del efecto de la persistencia en el manejo agrícola intensivo y en el uso de pesticidas y fertilizantes. El muestreo fue realizado en la capa arable del suelo (0-30 cm). Se tomaron seis muestras de suelo en cada sector, por triplicado cada una de ellas. Las muestras fueron recogidas con un muestreador *Eijkelkamp*. La mitad de la cantidad recogida de cada muestra se guardó en bolsas de polietileno y se almacenaron en ausencia de luz y a 4°C para realizar la caracterización de los suelos y el análisis de metales pesados. La otra mitad se guardó en frascos de vidrio, también en ausencia de luz y congeladas (-18°C) hasta que fueron preparadas para los análisis de pesticidas. En el laboratorio, cada grupo de tres muestras de los puntos de muestreo de cada sector se secaron al aire, se pasaron a través de un tamiz de 2mm de malla, se juntaron y se homogeneizaron en un homogeneizador vibratorio para muestras sólidas (*Fritsch rotary sampler divider. Laborette 27*). Se formaron así dos muestras compuestas de cada lugar de muestreo (una para la caracterización de los suelos y el análisis de metales pesados y la otra para la determinación de pesticidas). Se tomaron tres submuestras de cada muestra compuestas para realizar los análisis.

Se analizó la distribución de las partículas según tamaño, el pH, contenido de materia orgánica y

nitrógeno, C/N, capacidad de intercambio catiónico y cationes de cambio por los métodos convencionales. Los contenidos totales de metales pesados se extrajeron por digestión ácida en un horno de microondas, utilizando una mezcla de ácidos nítrico, clorhídrico y fluorhídrico concentrados (1:3: 3 v/v) en reactores de Teflón (Marcet et al., 1997). El análisis de metales pesados se realizó por ICP-OES (Perkin Elmer Optima 4300 DV).

Se analizó el contenido de pesticidas organoclorados: DDT y sus metabolitos (DDE y DDD), BHC (Lindano), Heptaclor epóxido, Dieldrin y Endrin, determinándolos según el método EPA 8081A (EPA 1996). Las muestras de suelo (20 g) se trataron con 3x50 ml de 1:1 hexano:acetona y se extrajeron por ultrasonidos (método EPA 3550). Los extractos fueron concentrados, lavados y purificados, usando el método EPA 3640 A para separar los pesticidas organoclorados de algunos compuestos que interfieren y eluidos con tolueno. La determinación se realizó en un cromatógrafo de gases con detector de captura electrónica TRACE 2000/POLARIS-Q. Los análisis fueron repetidos en columnas capilares DB-35 y DB-5 (BPX-35mm, 30 mm, 0,25mm, 0,25µm) utilizando helio como gas portador (1,5 mL min⁻¹). El contenido de malatión y paratión se analizó y determinó según se indica en el método EPA-8141A (1992) por extracción y fraccionamiento con diferentes disolventes. 30 g de suelo se extrajeron con cloruro de metileno. El extracto fue secado y llevado a un volumen de 5 ml o menos y entonces intercambiado en hexano como disolvente final. El extracto se concentró a un volumen final de 5-10 ml y se analizó con un cromatógrafo gas-líquido de partición provisto de un detector de ⁶³Ni. La cuantificación se realizó mediante el programa *Star Chromatography Workstation* (Version 3) para *Varian*.

Todos los resultados obtenidos son la media de tres réplicas y fueron analizados estadísticamente usando el programa SPSS (versión 13). Se realizaron análisis de varianza (ANOVA) y test de mínima distancia significativa (LSD).

Para cada uno de los parámetros químicos analizados se asignaron los valores críticos propuestos por la *Soil Fertility Capability Classification*, y modificados por diversos autores, y se analizaron los indicadores de calidad del suelo.

Resultados y discusión

La caracterización de los suelos (Tabla 1) indica diferencias significativas, sobre todo en el pH, contenido de C orgánico, de arcilla y en la capacidad de cambio de algunos de los suelos de los distintos sectores, lo que les confiere distinto poder de adsorción y fijación de los aportes que reciben.

Tabla 1. Características generales de los suelos

Suelo	pH	C.O. g/kg	N	C/N	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Na ⁺	K ⁺	CIC	V	%			Arcilla
											Arena	Limo		
1	5,8c d	17,0e	1,6d	11,0c	11,4d	2,9b c	0,2b	1,4c d	20,4d	78b	14,3d	65,6a	20,1d	
2	6,7b c	25,1c d	2,5c	10,0d	18,2a	1,5d	0,3b	1,8c	25,3c	86a	29,6c	38,2b c	32,2b	
3	7,0b	21,0d	1,5d	14,0a	13,6c d	3,3b c	0,5a b	2,8a b	23,1c d	87a	42,3a	36,2c	21,5cd	
4	6,0c d	33,4b c	3,0b c	11,0c	13,3c d	1,9c d	0,7a	2,2b c	25,1c	72b c	33,5b c	41,6b c	24,9bc	
5	6,0c d	25,8c d	2,5c	10,1d	14,3c	3,8b	0,4a b	2,9a b	25,8c	84a b	25,9c d	31,2c	42,9a	
6	5,8c d	26,1c d	2,1c d	12,0b	12,2d	5,6a	0,7a	2,9a b	25,4c	84a b	24,9c d	47,1b	28,0b	
7	6,1c d	20,2d	1,9c d	10,9c	14,2c	2,2c	0,2b	2,5b	25,9c	73b c	13,3d	61,6a	25,1bc	
8	7,5a	22,0d	2,1c d	10,7c	11,4d	3,2b	0,6a	2,3b	19,8d	88a	31,4c	45,4b	23,2c	
9	5,2d	36,2b	3,2b	11,2c	12,9d	3,5b	0,5a b	2,7a b	29,3a	67c	34,2b c	34,1c	31,7b	

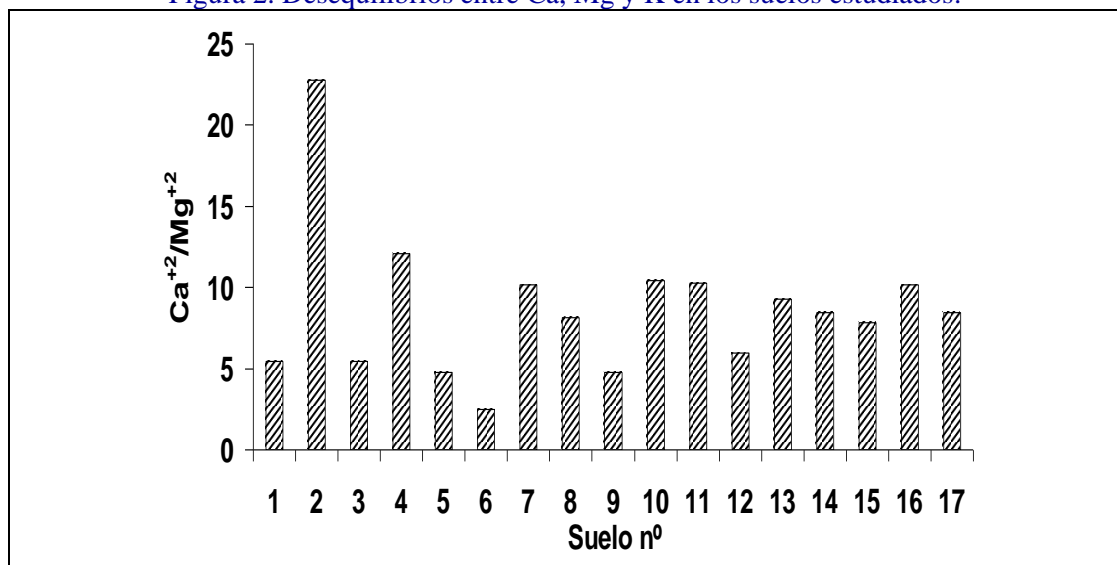
10	6,6b c	29,4c	2,8b c	10,5c d	18,8a	2,6c	0,3b	2,2b c	26,6b c	81a b	39,0a b	29,9c	31,1b
11	5,7c d	35,4b	3,2b	10,9c	16,4b	2,4c	0,6a	3,0a b	27,4b	86a	39,1a b	32,9c	28,0b
12	6,7b c	31,1b c	2,6a	11,0c	13,7c d	3,1b c	0,2b	1,9c	21,4d	88a	33,3b c	33,6c	23,4bc
13	5,9c d	43,8a	4,1a b	11,0c	13,9c d	2,3c	0,6a	1,0d	26,1b c	68c	15,4d	56,7a b	27,9bc
14	6,4c	44,9a	4,3a	10,4c d	14,4c	2,5c	0,4a b	3,5a	27,4b	76b	36,3b	39,2b c	24,5bc
15	6,4c	35,8b	3,5b	10,0d	16,4b	2,9b c	0,5a b	2,0c	29,1a	74b	41,3a	35,2c	19,5d
16	6,4c	44,9a	4,4a	10,1d	14,2c	2,2c	0,5a b	3,4a	27,5b	74b	37,3b	37,9b c	24,8bc
17	6,4c	45,0a	4,2a	10,4c d	14,4c	2,5c	0,4a b	3,6a	27,4b	76b	36,3b	39,2b c	24,5bc

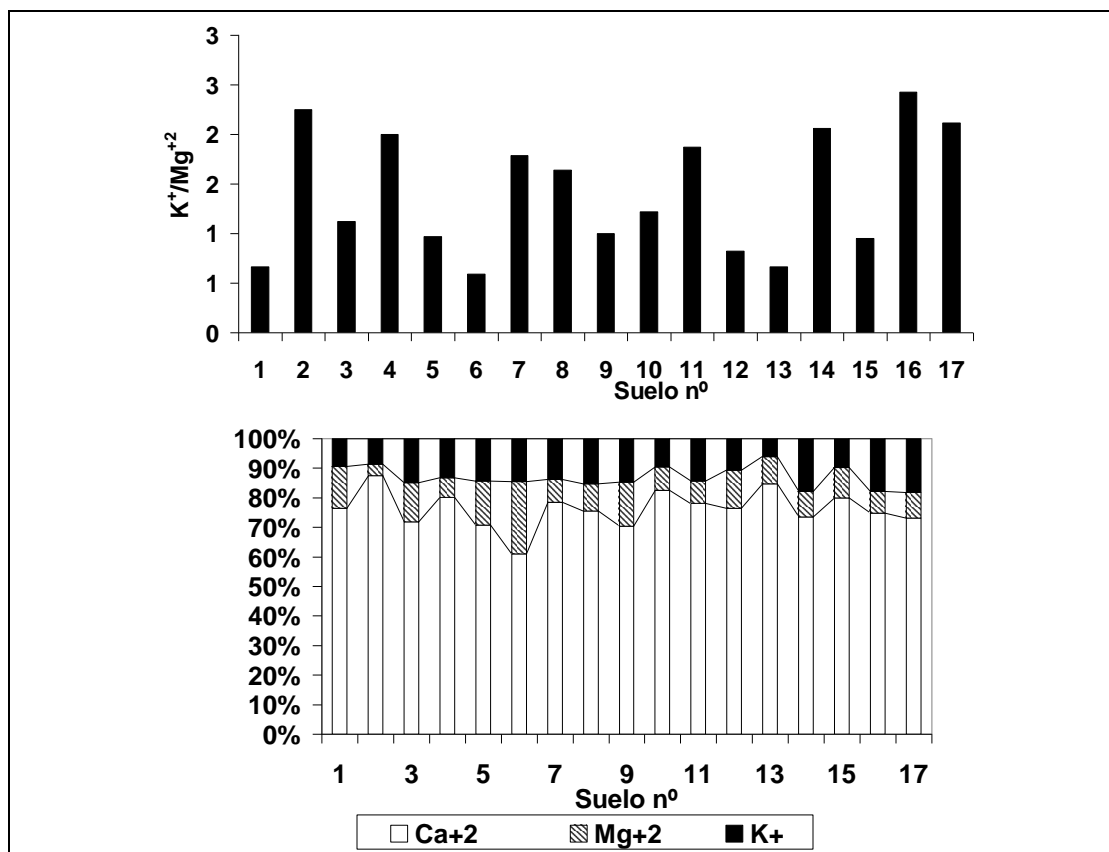
En cada columna, valores seguidos de la misma letra no son significativamente diferentes $P < 0,05$

La CIC es alta en todos los suelos, con un valor medio de alrededor de 25 cmolc/kg. Todos los suelos están próximos a la saturación con unos valores de $V > 70\%$. Los datos del tamaño de partícula demuestran que predominan el limo y la arcilla. Las diferencias en la textura son, junto con las de contenido de carbono orgánico y pH, las que más pueden afectar a la movilidad de los pesticidas y metales pesados, a su retención por el complejo adsorbente de los suelos y a su posible pérdida por drenaje.

Como ya se ha indicado, para cada uno de los parámetros físicos y químicos se asignaron valores críticos según el método de la *Soil Fertility Capability Classification* (Buol et al., 1975) e indicadores de calidad de los suelos (Schoenholz, 2000). De la aplicación de estos criterios se dedujo la existencia de factor Mg, indicativo de deficiencia de Mg, debido a un desequilibrio en las relaciones Ca/Mg y K/Mg. Este desequilibrio ocurre si la relación Ca/Mg es superior a 10 (desequilibrio por Ca) o si la relación K/Mg es superior a 0,5 (desequilibrio por K). En algunos de los suelos analizados $Ca/Mg > 10$ y en la mayoría de ellos $K/Mg > 0,5$ (Figura 2).

Figura 2. Desequilibrios entre Ca, Mg y K en los suelos estudiados.





Por otra parte, según diversos autores, se considera que la proporción ideal de cationes dentro del complejo de cambio es 65% de Ca, 10% de Mg y 5% de K (expresados como porcentajes equivalentes). Según esta clasificación, los suelos analizados presentan un % de Ca (>75%) y K (>10%) muy elevados y el % de Mg muy bajo (<4%), lo cual causa desequilibrios (Figura 2). Los suelos contienen pues excesos de Ca y de K, lo cual hace necesario cambiar las fórmulas de encalado y de fertilización, y añadir Mg para equilibrar estos tres cationes.

También, y como factores especiales, debido a las prácticas de manejo y fertilización se estableció la existencia de contenidos excesivos de metales pesados (Tabla 2) y altos de pesticidas organoclorados y organofosforados (Tabla 3).

Tabla 2. Contenidos totales de Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb y Zn en los suelos ($mg\ kg^{-1}$)

Suelo	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn
1	45e	48c	83cd	110c	140c	33c	77d	340c
2	49de	49bc	85c	128b	138c	33c	84c	360bc
3	46e	53ab	85c	131b	195a	33c	82cd	438a
4	48de	49bc	84cd	109c	138bc	33c	85c	351c
5	51d	49bc	85c	113c	150bc	34bc	86bc	363bc
6	50d	49bc	85c	99cd	158bc	35bc	86bc	381bc
7	52d	49bc	86c	119bc	158bc	35bc	89bc	384bc
8	53e	48c	81d	90d	175ab	32c	79d	285d
9	84a	54a	98a	145a	114d	44a	118a	441a
10	62c	50b	89b	120bc	168b	37b	96b	340c
11	70b	51b	92b	98cd	128cd	40ab	97b	324cd
12	45e	59bc	84cd	136ab	188a	33c	80cd	411ab
13	56d	59bc	87bc	101cd	136c	37b	92bc	338c

14	64c	50b	90b	123bc	162b	39ab	98b	396b
15	80ab	52ab	97a	138ab	170ab	42a	110ab	410ab
16	78b	52ab	96ab	136ab	164b	40ab	108ab	399b
17	76b	52ab	95ab	135ab	166b	40ab	107ab	400b

En cada columna, valores seguidos de la misma letra no son significativamente diferentes $P < 0,05$

Estos niveles de metales pesados se deben a la repetida aplicación de fertilizantes que los contienen y, por tanto, dependen más de los manejos agrícolas que de la naturaleza del material de partida, ya que las concentraciones de todos los metales analizados sobrepasan las indicadas en la bibliografía para suelos desarrollados sobre igual roca madre, sobre todo las de Cd, Pb y Zn que superan los límites internacionalmente recomendados como valores de referencia en suelos no contaminados (ICRLC, 1987; NMHPPE, 1991).

Tabla 3. Contenido de pesticidas ($\mu\text{g kg}^{-1}$)

Suelo	Malation	Paration	Lindano	Heptaclor-epoxy	Dieldrin	Endrin	DDE+ DDD	DDT
1	2449b	1781bc	185f	7258a	14777b	350c	5978d	7806a
2	89i	4252b	77h	5069b	13629c	196d	3303e	3062c
3	77i	466f	177e	1147g	1610g	111e	9829ab	1979e
4	315f	133g	114g	683h	122j	96ef	3200e	206h
5	70i	903e	128g	274i	80k	83f	5047d	907f
6	70i	55i	1133a	1779f	85k	84f	10821a	1310ef
7	70i	40i	468c	407i	80k	90ef	8063b	1468ef
8	3156a	5082a	88h	4064c	16614a	4481a	3481e	7823a
9	3284a	2373c	119g	3695d	14713b	181d	78g	3062c
10	1875c	2507c	162e	3829d	5584d	3402b	928f	2495d
11	364f	1377d	163e	652h	914h	58g	7257c	3193c
12	187g	57i	477c	81k	78k	62g	17h	20j
13	118gh	79h	610b	67k	67k	71g	182g	70i
14	103h	432f	276e	1636f	3510ef	92ef	7639bc	635g
15	1050d	2353c	371d	2103e	4947e	89ef	7818bc	2840d
16	133gh	67hi	626b	632h	717i	69g	974f	912f
17	578e	1285d	315de	600h	2821f	115e	5533d	4002b

En cada columna, valores seguidos de la misma letra no son significativamente diferentes $P < 0,05$

Los suelos estudiados contienen pesticidas organoclorados: DDT y sus metabolitos (DDD y DDE), Heptaclor epóxido, Dieldrin, Endrin y Lindano. Estos pesticidas corresponden a organoclorados que están total o parcialmente, prohibidos en Europa, E.E.U.U. y Argentina desde hace varias décadas: Dieldrin, Endrin y DDT desde 1990, 1968 y 1968, respectivamente. El Heptaclor epóxido para la salud vegetal desde 1990 y, dependiendo del cultivo, desde 1968, otros dependiendo de su formulación (sólida o líquida), como el lindano, que está prohibido para la salud animal desde 1968 y para la salud vegetal desde 1971. Los pesticidas organoclorados se acumulan en el suelo especialmente cuando los tratamientos se repiten año tras año. Además, su persistencia es alta y se ha verificado su presencia en suelos bastantes años después del tratamiento con los pesticidas (Khan, 1980). En cuanto a los organofosforados, sólo se han detectado malatión y paratión en todos los sectores. Los suelos tienen un contenido residual significativo de ambos, probablemente debido a su bajo nivel de solubilidad y de volatilidad, según indicaron Wauchope et al. (1992). Las escasas lluvias en estas zonas contribuyen a este contenido residual, pues el agua no está en contacto con el suelo el tiempo suficiente para saturar la solución y, por lo tanto, los pesticidas no se mueven a través del perfil del suelo. Se ha establecido correlación positiva entre el contenido de malatión y paratión y el de arcilla y C orgánico en estos suelos.

Conclusiones

Los factores limitantes para la producción agrícola encontrados en estos suelos son:

1) factor Mg debido a un desequilibrio en las relaciones Ca/Mg y K/Mg, ello indica exceso de Ca y de K, lo cual hace necesario cambiar las fórmulas de encalado y de fertilización, y añadir Mg para equilibrar estos tres cationes.

2) cantidades elevadas y gran variedad de metales pesados, y un significativo contenido de pesticidas organoclorados y organofosforados, debido al uso continuado de fertilización mineral y plaguicidas.

Bibliografía

- Andrade L., Alonso F., Marcet P., Fernández Covelo E. 2005. En: Faz Cano A., Ortiz R. y Mermut A.R., Sustainable Use and Management of Soils. Arid and Semiarid Regions. Advances in Geoecology 36, Catena Verlag, Germany, 477-492.
- Andrade M.L., Marcet P., Covelo E.F., Reyzábal M.L. 2004. Acta Horticulturae, 664. 29-38.
- Buol S.W., Sanchez P.A., Cate R.B., Granger M.A. 1975. In: Bornemizza E. y Alvarado A., Soil Management in Tropical America. North Carolina State University Raleigh, NC, 126-145.
- EPA. 1996. Methods 8081A, 5550 and 3640 A. Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA
- EPA. 1992. Method 8141A. U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC, USA.
- García F.O., Ambroggio M., Trucco V. 2000. Better Crops International. 14(1), 1-4.
- ICRLC (Interdepartamental Committee on the Redevelopment of Contaminated land). 1987. Guidance Note 59/83. London. U.K.
- Khan, S.U. 1980. Pesticides in the soil environment. Elsevier Oxford. U.K. 288 pp.
- Marcet P., Andrade Couce M.L., Montero M.J. 1997. In: Prost, R., Contaminated Soils. Third International Conference on the Biogeochemistry of trace-elements. INRA Editions. Paris.
- Miglioranza K.S.B., Aizpun de Moreno J.E., Moreno V.J., Osterrieth, M.L., Escalante, A.H. 1999. Environm. Pollut. 105 (1), 91-99.
- Moscatelli G., Pazos, M.S. 2000. En: Kheoruenromne I. y. Theerawong, S. 2000. Proc. of Int. Symp. Soil Science, 81-92.
- Moscatelli G. 1991. In: Barsky O. El desarrollo agropecuario pampeano. INDEC-INTA-IICA, Buenos Aires, 1-76.
- NMHPPE (Netherlands Ministry of Housing, Physical Planning and environment). 1991. Environmental Quality Standards for Soil and Water Leidschendam: The Netherlands.
- Paz-González A., Taboada T., Taboada M. 2000. Comm. Soil Sci. Plant Anal. 31(11-14), 1773-1783.
- Pimentel, D. 1992. En: Tardiff R.G. Methods to Assess to adverse effects of pesticides on Non-target organisms. (SGOMSEC 7-IPCS 16). Wiley, UK. 304 pp.
- Reyzábal M.L., Andrade M.L., Marcet P., Montero M.J. 2000. Comm. Soil Sci. Plant Anal. 31 (9-10), 1155-1167.
- Schoenholtz S.H. 2000. Forest Ecol. Manag. 138, 335-356.
- Soon Y.K., Abboud S. 1991. Canadian Journal of Soil Science 70, 227-278.
- Wauchope R.D., Buttler T.M., Hornsby A.G., Augustijn-Beckets, P.W.M. 1992. Rev. Env. Cont. Tox. 123: 1-155.

PÉRDIDAS DE NITRATOS POR LIXIVIACIÓN EN UN SUELO DEL PARTIDO DE BALCARCE. (PROV. BS. AS., ARGENTINA)

Virginia Aparicio, José Luis Costa, Martín Zamora.

Unidad Integrada Balcarce, Facultad de Ciencias Agrarias, UNMDP-EEA INTA, C.C. 276, 7620

Balcarce, Provincia de Buenos Aires; TE 02266 439100; E-mail: <vaparicio@balcarce.inta.gov.ar>.

Leaching losses of nitrates in a soil of Humid Pampas of Argentina

Abstract

Public concern about groundwater degradation from point and non-point source contaminants continues to increase. Nitrate, found naturally at moderate concentration in many environments often, enriches to dangerous levels by human activity including the use of N fertilization. The Buenos Aires Province law has established a standard for drinking water of 50 mg l⁻¹ for NO₃⁻ (1,3 mg l⁻¹ for NO₃-N). Nitrate leaching from a continuous corn cropping system was measured over a 4-year period in the Southwest region of Humid Pampas of Argentina using ceramic cup samplers. The suction samplers were made with a 5-cm diameter, 20-cm long section of polyvinyl chloride (PVC) pipe. The tubes that connecting the soil-water suction samplers were maintained buried at 30 cm depth below the plots to allow tillage operation. At the end of the plots the tubes were connected to a manifold where a vacuum pump supplied a suction averaging 36 and 42 kPa. Water samples were collected any time that the rainfall was greater than 30 mm. The nitrate-N leached in each sampling interval was calculated as the product of the mean nitrate concentrations in the soil solution at successive sampling dates and the volume drained between these sampling dates. The annual nitrate leaching losses measured ranged from 1,9 to 131,1 kg N ha⁻¹. These amounts lead to annual mean concentrations between 0,1 and 43 mg NO₃⁻-N L⁻¹ in the drained water.

Key word: nitrate leaching, groundwater, solute transport.

Introducción

La contaminación de aguas subterráneas con nitratos es uno de los mayores problemas a nivel mundial (Weisenburger, 1991). El exceso de nitratos en agua de bebida constituye un riesgo para la salud. Los nitratos se reducen a nitritos en el tracto intestinal, éstos en la sangre oxidan el hierro de la molécula de hemoglobina, pasando a metahemoglobina, incapaz de transportar oxígeno. Estas transformaciones provocan, en infantes, la enfermedad conocida como metahemoglobinemia o “enfermedad del niño azul” (Sasson, 1993).

A partir de los nitritos también se desencadenan reacciones con aminos y amidas de la dieta, formando compuestos de N-nitroso (nitrosaminas y nitrosamidas) que pueden resultar cancerígenos (Weisenburger, 1991). Por este motivo la agencia de protección ambiental de E.E.U.U (USEPA 1995) estableció para el agua de consumo humano un valor crítico de 10 mg l⁻¹ para N- NO₃⁻. En nuestro país el Código Alimentario Nacional marca como límite para el consumo humano 45 mg l⁻¹ NO₃⁻, equivalente a 10 mg l⁻¹ N- NO₃⁻. En Argentina, se han encontrado concentraciones de nitratos, en aguas para consumo humano, mayores a dicho umbral (Costa *et al.*, 2002) poniendo en peligro la salud humana.

El nitrógeno (N) es el nutriente que se presenta con más frecuencia como limitante para la producción agropecuaria. El N, bajo la forma de nitrato, es sumamente móvil en el perfil del suelo y puede llegar al agua subterránea por lixiviación (Nolan, 1999).

Cuando se fertiliza, se busca que el nutriente aplicado sea utilizado en su totalidad por el cultivo. Sin embargo, hay casos en que las plantas no incorporan todo el N disponible, pudiendo lixiviar por debajo de la zona radical y elevando su concentración en las napas freáticas (Yadav, 1997).

El N proveniente del fertilizante, como así también el disponible en el suelo a través de la mineralización de la materia orgánica, posee diversas vías de pérdidas (volatilización, desnitrificación, lixiviación), siendo las dos primeras vías de baja magnitud y no explicarían las pérdidas totales de N (Sainz Rosas *et al.*, 2001).

En la provincia de La Pampa la fertilización con urea en altas dosis provocó aumentos de concentración de nitratos en las capas más profundas del perfil. Estos elevados contenidos de nitratos durante el barbecho podrían lixivarse y atravesar la tosca por grietas, principalmente si se registran altas precipitaciones (Montoya *et al.*, 1999). Recientemente, Rimsky-Korsakov *et al.* (2004) encontraron que la cantidad de nitrato lavado fue similar en los suelos de Alberti (Hapludol típico) y Pergamino (Argiudol típico). La cantidad de nitrato lavado dependió del régimen de lluvias y del rendimiento del cultivo, pero

no se detectó un efecto del riego complementario al cultivo. Los autores suponen que este proceso podría no ser continuo en el tiempo, sino que durante periodos secos hay acumulación de nitrato en el perfil y luego podría perderse durante los periodos húmedos.

El acuífero pampeano del Partido de Pergamino está poco contaminado con nitratos pese a estar ubicado en una zona de alta producción de granos (Andriulo *et al.*, 2002). Estos resultados probablemente se deban a las características edafoclimáticas y el sistema de cultivo implementado hasta el momento. Sin embargo, la agricultura intensiva reciente plantea interrogantes con respecto a la contaminación.

La distribución de nitratos en la cuenca del arroyo El Cardalito muestra que, en un área donde predomina la actividad hortícola, los niveles de nitrato en el acuífero superficial son elevados y el 73 % de las muestras analizadas superaron el límite crítico (Martínez, 1995). Sin embargo, en muestras de agua obtenidas del acuífero freático de la Cuenca Alta del Arroyo El Pantanoso, Partido de Balcarce, mostraron en diferentes años la siguiente proporción de muestras que excedían los 10 mg l⁻¹: 33% (1994), 49% (1995), 33% (1998) y 26% (1999) con una marcada variabilidad espacial y temporal. Las áreas con altas concentraciones de nitratos (> 10 mg l⁻¹), generalmente estaban localizadas en zonas agrícolas, mientras que las áreas con menores concentraciones (< 10 mg l⁻¹) generalmente estaban ubicadas en zonas donde predomina la actividad ganadera (Costa *et al.*, 2002).

Para poder identificar con precisión los distintos manejos de fertilización nitrogenada y cómo estos contribuyen al incremento en los valores de nitratos del acuífero se necesitan conocer las tasas o flujos de pérdida de nitratos. Conociendo los flujos de nitrato que son transportados hacia los acuíferos podremos proyectar las pérdidas de nitratos en el tiempo e incorporálas como pasivo ambiental a los diferentes sistemas de producción. En el caso particular del sudeste bonaerense el principal pasivo ambiental vinculado a la pérdida de nitratos es el valor del agua subterránea. El acuífero que se encuentra debajo de la zona agrícola más productiva del sudeste bonaerense contiene agua subterránea de alta calidad y es la única fuente de agua para consumo humano. En muchos casos el mencionado acuífero es explotado como fuente de agua mineral. En nuestro caso es bastante fácil asignar un valor económico a este pasivo ambiental.

Con la finalidad de poder cuantificar las pérdidas por lavado en función de los niveles de fertilización para un cultivo de maíz, se instaló un ensayo en un campo ubicado en el partido de Balcarce.

Materiales y métodos

La experiencia se desarrolló durante los ciclos agrícolas 2001-02; 2002-03; 2003-04 y 2004-05 en un ensayo de 420 m² instalado en el partido de Balcarce, provincia de Buenos Aires (37° 49' 52.44" S; 58° 18' 40.18" W).

El diseño experimental fue en bloques completamente aleatorizados con cuatro repeticiones. El tratamiento de fertilización del cultivo consiste en tres dosis de nitrógeno (0, 100, y 200 kg ha⁻¹) utilizándose como fuente UAN. El tamaño de las parcelas es de 3,5 m de ancho (5 surcos de maíz) y una longitud de 10 m (35 m²). Se utiliza como trazador del movimiento de agua en el suelo al bromuro de potasio, el mismo es aplicado en una única dosis anual a todas las parcelas del ensayo (la dosis de aplicación es de 150 kg Br ha⁻¹).

Cada parcela tiene cuatro cápsulas de cerámica adosadas a tubos de PVC; en el extremo de cada tubo hay un tapón de goma con dos orificios donde se conectan mangueras flexibles de 5 mm de diámetro. Una de las mangueras es de absorción y está conectada a un sistema de vacío centralizado y la otra se utiliza para la extracción de la muestra desde la cápsula de porcelana, mediante un sistema de vacío individual. Las cápsulas se ubicaron al 1,5 m de profundidad en cada parcela. El momento de extracción de la solución del suelo se fijó luego de lluvias mayores a 50 mm, trabajando con una tensión que varía entre 36 y 42 kPa. La instalación de las cápsulas y la extracción de solución de suelo se realizó siguiendo la metodología propuesta por Lord and Shepherd (1993). Las muestras se procesaron en el laboratorio de la EEA INTA Balcarce donde se cuantificaron los nitratos en la solución del suelo por colorimetría y el bromuro por electrodo específico (EA-940 Orion).

El volumen de agua drenada se estimó utilizando el modelo LEACHM (Wagenet y Hutson, 1989).

Para la evaluación de la cantidad de NO₃⁻ y Br⁻ lavados por debajo de la zona radical (LN), se utilizó la fórmula LN = D*C donde D es el drenaje calculado y C es la concentración de NO₃⁻ o Br⁻ de la solución del suelo.

Las parcelas se sembraron con maíz, de ciclo recomendado para la zona, en época óptima, bajo labranza convencional. Se fertilizó a la siembra con superfosfato triple de calcio y para el control de maleza se aplicaron 3 l ha⁻¹ de atrazina y 2 l ha⁻¹ de acetoclor en el momento de la siembra, en cada campaña agrícola.

Resultados y discusión

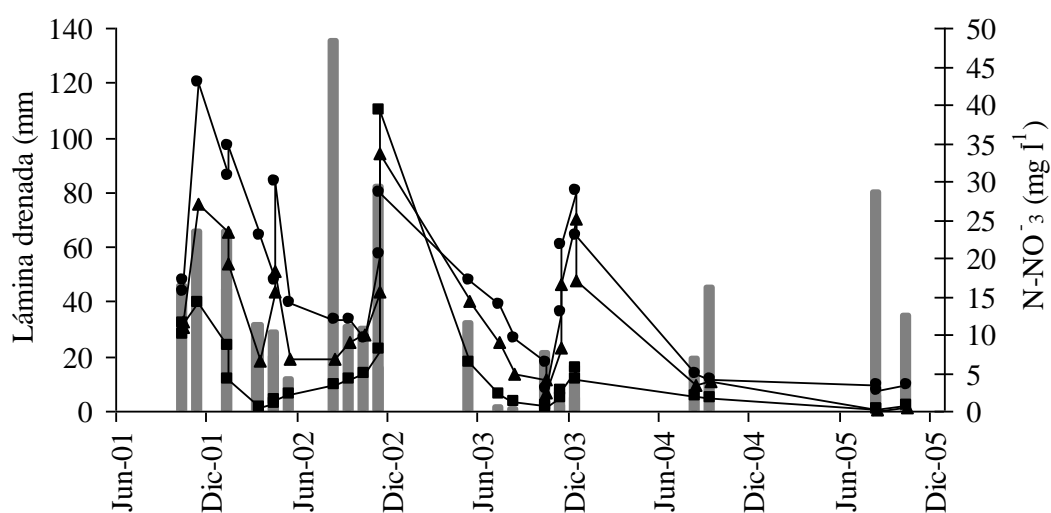
El promedio histórico registrado en la EEA INTA Balcarce, fue superado ampliamente en los años 2001 a 2003 pero no en los años 2004 y 2005. (Tabla 1).

Tabla 1. Precipitaciones promedio anual desde 2001 a 2005 e histórico del período 1968 a 1997.

Año	2001	2002	2003	2004	2005	68-97
Pp anual (mm)	1250,9	1342,4	1124,1	787,7	760,2	826,6

En todas las campañas, a excepción de la campaña 2004-05, se pudo observar un pico de concentración de nitratos en las parcelas fertilizadas, posterior a la fecha de aplicación. El tratamiento testigo sin fertilizar drenó agua con una concentración de N que se mantuvo por debajo de 10 mg l⁻¹ en la mayor parte del tiempo estudiado, la dosis mayor de fertilización se mantuvo casi siempre con una concentración superior al límite admisible (Figura 1).

Figura 1. Concentración de nitratos en agua a 1.5 m de profundidad en función del drenaje acumulado entre fechas de muestreo para las cuatro campañas analizadas



El lavado de nitratos se produce por la coincidencia espacial y temporal de presencia del ión en el suelo y la ocurrencia de precipitaciones. Cuando se analizan los datos acumulados de drenaje y pérdidas de NO₃ por dosis de fertilizante aplicado, se observa una importante asociación entre las variables, con R² > 0.85 (Figura 2)

Si analizamos la cantidad de nitratos perdida y nivel de fertilización promedio en los cuatro años estudiados (Tabla 2), vemos que al aumentar las dosis de fertilización se incrementan los riesgos de pérdida de nitratos.

Figura 2. Nitratos perdidos por campaña de cultivo en función del drenaje acumulado total a 1.5 m de profundidad

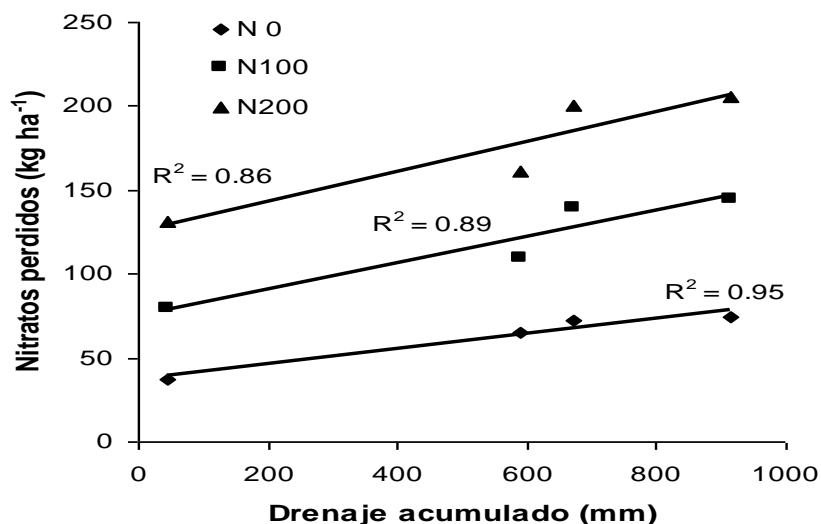


Tabla 2. Pérdidas de nitrato por lavado para cada campaña agrícola de Balcarce.

Campaña	N 0	N 100	N 200
	Kg ha ⁻¹		
2001 - 2002	37,7	79,8	131,1
2002 - 2003	27,3	29,8	30,0
2003 - 2004	7,3	30,3	39,4
2004 - 2005	1,9	4,7	5,0
Promedio 4 años	18,6	36,2	51,4
Perdida de NO ₃ ⁻ acumulada a 1.5 m	74,2	144,7	205,5

Luego de cuatro campañas de maíz, se perdieron en promedio el 17 % del nitrógeno aplicado en ambos tratamientos. La macroporosidad del suelo contribuyó en gran medida al transporte de agroquímicos a través del perfil del suelo, logrando de esta manera que se encuentre a profundidades donde las plantas ya no pueden utilizarlo nutricionalmente.

Bibliografía

- Andriulo Adrián, Sasal Carolina, Rimatori Fernando. 2002. Impacto del sistema de producción agrícola sobre la calidad y la cantidad del drenaje en el norte de buenos aires. 2do Taller de contaminación por agroquímicos. Pergamino, Buenos Aires Argentina.
- Costa, J L, H Massone, E Suero, M Vidal Y F Bedmar. 2002. Nitrate contamination of a rural aquifer and accumulation in the unsaturated zone. Agricultural Water Management.
- Hure, M. E., A. Bearzotti, C. Laurino, E. Castanetto, A. M. Liberatti, G. Condis, A. Bella, G. Giubileo. 1997. Evaluación de la calidad de aguas subterráneas y su relación con el uso de fertilizantes. En: En: Actas Congreso Internacional sobre Aguas. Buenos Aires, Argentina. 4 al 8 de Agosto.
- Lord E. I. and M. A. Shepherd. 1993. Journal of Soil Science 44:435-449.

- Martínez, D.E., 1995. Contaminación del agua subterránea por actividades agrícolas en el sudeste bonaerense. Informe diagnóstico, Centro de Geológica de Costas y Cuaternario, UNMdP, Mar del Plata, Argentina.
- Montoya, J., A. Bono y F. Babinec. 1999. Lixiviación de nitratos provenientes de fertilizaciones nitrogenadas. En: Actas 14º Congreso Latinoamericano de la Ciencia del Suelo. Temuco. Chile. 8 al 12 de noviembre. Pp. 459.
- Nolan B. T. 1999. Nitrate behavior in ground waters of the southeastern USA, Reston. *J. Environ. Qual.* 28: 1518-1527.
- Rimsky-Korsakov, E., G. Rubio y R. S. Lavado. 2004. Potential Nitrate Losses under Different Agricultural Practices in the Pampas Region, Argentina. *Agric. Water Management*, 65:83-94.
- Sainz Rozas, H., Echeverría, H.E., Picone, L.I., 2001. Denitrification in maize under no-tillage: effect of 296 nitrogen rate and application time. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65, 1314–1323.
- Sasson A. 1993. La alimentación del hombre del mañana. UNESCO. Reverté S.A.
- Usepa (U.S. Environment Protection Agency). 1990. National survey of pesticides in drinking water wells, phase I report. USEPA Rep. 570/9-90-015.
- Wagenet, R. J. and J. L. Hutson. 1989. A Process-based Model of Water and Solute Movements, Transformations, Plants Uptake and Chemical Reactions in The Unsaturated Zone. *Continuum V 2. Water Res. Inst., Cornell Univ., Ithaca, NY.*
- Weisenburger, D. D. 1991. Potential Health Consequences of Ground-water Contamination by Nitrates in Nebraska. *Nato Asi Series. Vol. G30. Ed. by Bogardi and Kuselka. Springer-Verlag Berlín Heidelberg.*
- Yadav, Satya. 1997. Formulation and Estimation of N- NO₃ Leaching from Corn Cultivation. *J. Environ. Qual.* 26:808-814.

ANÁLISIS DE LA CARGA VARIABLE DE DOS SUELOS ORGÁNICOS MEDIANTE EL MODELO NICA-DONNAN.

F. Arce, B. Vasiliadis, D. Gondar, A. Iglesias, J. Antelo, R. López, S. Fiol

Dpto. Química Física. Facultad de Química. Universidad de Santiago de Compostela. 15782-Santiago de Compostela. SPAIN. E-mail: qffarce2@usc.es

Analysis of variable soil surface charge of two organic soils using the NICA-Donnan model

Abstract

The back-titration technique was used to determine the surface charge of two organic soils at different ionic strengths. We used the NICA-Donnan model to simulate the surface charge, assuming a bimodal distribution of H^+ affinity on the soil solid phase. The model provided an excellent fit to the experimental data, and the intrinsic parameters for the proton binding reaction were obtained.

Key words: organic soil; surface charge; NICA-Donnan model.

Introducción

La carga superficial de la fase sólida del suelo ejerce una marcada influencia sobre la distribución de cationes y aniones entre dicha fase sólida y la disolución del suelo, siendo una de las propiedades más importantes en el control de la solubilidad y biodisponibilidad de metales traza. Los materiales componentes del suelo presentan posiciones superficiales cuyas propiedades de carga son dependientes del pH, por lo que el estudio de las reacciones de intercambio protónico es fundamental para el análisis de la carga superficial del suelo.

Los métodos potenciométricos han sido ampliamente empleados para la determinación de la carga superficial de sedimentos y suelos. Por ejemplo, Duquette y Hendershot (1993a, b) hicieron uso de un método de retrovaloración para medir la carga superficial de suelos de regiones templadas, definiendo la carga como el consumo de iones OH^- por la superficie del suelo. Los resultados de experimentos realizados empleando suspensiones de suelos ricos en materia orgánica, y su interpretación mediante modelos desarrollados para sustancias húmicas, ponen de manifiesto el papel predominante de la materia húmica en el enlace de protones (Tipping et al., 1995) y de metales traza (Benedetti et al., 1996b).

En el presente estudio se determina la carga superficial variable de dos suelos con un alto contenido en materia orgánica (turbera) mediante una técnica experimental de valoración potenciométrica, y se hace uso del modelo NICA-Donnan, desarrollado para las sustancias húmicas, con el fin de obtener los parámetros que caracterizan la reacción de protonación/ionización de la superficie del suelo, y permiten calcular la carga variable en función del pH y de la fuerza iónica del medio.

Materiales y Métodos

Suelos estudiados

Se eligieron para este estudio dos turberas de Galicia (NO de España) cuya clasificación, características geográficas y climáticas, así como sus propiedades químicas (Tabla 1) han sido estudiadas previamente, por lo que en su identificación se hará uso de la nomenclatura empleada por los autores: Parque Lugo (Barreal, 2002) y Tremoal do Cadramón (Pontevedra, 2002).

Espectros de RMN

Antes de la obtención de los espectros de RMN las muestras de suelo fueron pretratadas con disolución de HF al 10%, como indican Gonçalves et al (2003), para concentrar el carbono y mejorar la calidad del espectro. Se obtuvieron los espectros CPMAS ^{13}C RMN de las muestras sólidas en un espectrómetro Inova a 750 MHz. La abundancia relativa de los distintos tipos de carbono se determinó

por integración de la señal, dividiendo el espectro en las cuatro regiones siguientes: C alifático (0-45 ppm), C-O alifático (45-110 ppm), C aromático (110-160 ppm) y carbonilo (160-220 ppm).

Valoración Potenciométrica

Para la evaluación de la carga superficial del suelo se hizo uso del método de retrovaloración adaptado por Ge y Hendershot (2004). En una célula termostataada (298 K) se añadieron 25 ml de una suspensión de 0,5 g de suelo, ajustando la fuerza iónica de trabajo (0,01, 0,05 y 0,2 M) mediante una disolución de KNO₃. El pH de la suspensión se llevó inicialmente a pH 3, añadiendo HCl, y posteriormente se valoró, con disolución de KOH, mediante un procedimiento automatizado descrito en un trabajo anterior (Fiol et al., 1999). La carga del suelo dependiente del pH, Q_V mol kg⁻¹, se calculó como el número de moles de iones OH⁻ consumidos hasta alcanzar el valor de pH.

Modelo NICA-Donnan de la Carga Variable del Suelo

Teniendo en cuenta el elevado contenido en materia orgánica de los suelos estudiados se evaluó la eficacia del modelo NICA-Donnan para ajustar la carga superficial variable del suelo. Los detalles del modelo, ampliamente empleado con sustancias húmicas, han sido presentados por Benedetti et al. (1996a). Brevemente, se supone que la protonación tiene lugar a través de enlaces específicos con grupos funcionales superficiales cargados negativamente. La distribución de las afinidades de los enlaces se considera que es bimodal y debida a grupos de tipo carboxílico y de tipo fenólico, por lo que la carga variable, Q_V, viene dada por la siguiente ecuación

$$Q_V = Q_{\max,1} \frac{(K_1^{\text{int}} [H_D^+])^{m_1}}{1 + (K_1^{\text{int}} [H_D^+])^{m_1}} + Q_{\max,2} \frac{(K_2^{\text{int}} [H_D^+])^{m_2}}{1 + (K_2^{\text{int}} [H_D^+])^{m_2}} \quad (1)$$

en donde Q_{max}, K y m representan la concentración máxima, la constante de afinidad media, y la heterogeneidad intrínseca de cada tipo de posición. Los subíndices 1 y 2 designan los grupos de tipo carboxílico y de tipo fenólico, respectivamente.

La ecuación 1 viene expresada en función de la concentración de ión H⁺ en las proximidades de la superficie, [H_D⁺], para cuyo cálculo es necesario corregir el efecto electrostático asociado con la fuerza iónica, I, del medio. Para ello se introduce el volumen de Donnan, V_D m³ kg⁻¹, calculado mediante la relación empírica: log V_D = b (1-log I) - 1, en donde b es una constante (Kinniburgh et al, 1999).

Resultados y Discusión

Propiedades de los suelos

En la Tabla 1 se recogen algunas propiedades de los suelos estudiados, tomadas de Barreal (2002) para la turbera Parque Lugo y de Pontevedra (2002) para la turbera Tremoal do Cadramón. Hay que señalar, en ambos casos, el elevado tanto por ciento de carbono orgánico, y el bajo contenido en Al y Fe.

Composición química de la materia orgánica del suelo

En la Figura 1 se muestran los espectros de RMN de las muestras, y en la Tabla 2 se recoge la composición de la materia orgánica del suelo obtenida a partir de los mismos, como se indicó anteriormente.

Tabla 1. Descripción y valores medios de algunas propiedades de las turberas estudiadas

Muestra	Vegetación	Clasificación del Suelo	Horizonte	Al cmol kg ⁻¹	Fe cmol kg ⁻¹	Corg g kg ⁻¹
Parque Lugo	<i>Eriophorum</i> sp.; <i>Erica</i> sp.	Histosol fábriico	H1	6,3	1,8	503
Tremoal Cadramón	<i>Calluna vulgaris</i> ; <i>Erica</i> sp.	Histosol fábriico	H1	2,6	0,05	524

Es de destacar los contenidos de C alifático, C-O alifático y C aromático.

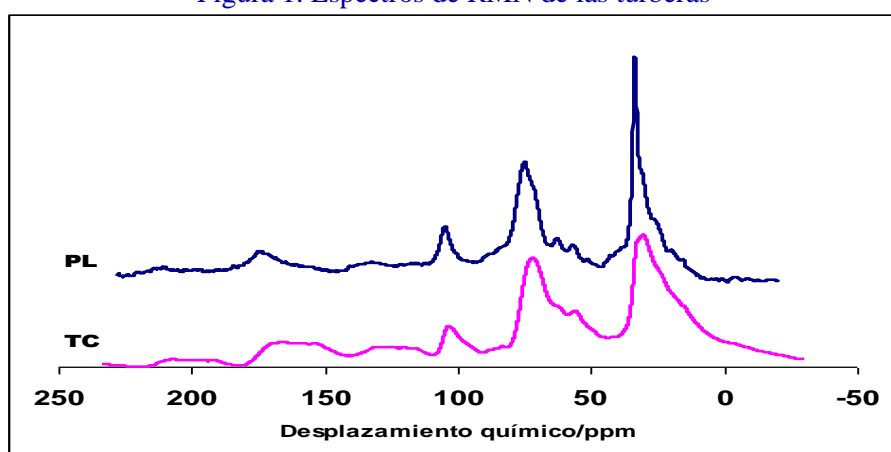
Tabla 2. Porcentaje de los distintos tipos de carbono determinados por espectroscopia de RMN

Muestra	0-45 ppm C alifático	45-110 ppm C-O alifático	110-160 ppm C-aromático	160-220 ppm carbonilo
Parque Lugo	33,5	52,1	8,1	14,8
Tremoal	37,3	38,9	13,3	10,5
Cadramón				

Carga Superficial Variable

En las retro-valoraciones se registran los moles de OH^- que se consumen en la ionización de los grupos superficiales del suelo, lo que permite calcular la carga variable. Como muestra la Figura 2, el comportamiento de la carga variable, Q_v , es análogo en ambos suelos, variando, aproximadamente, desde $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ a pH 4 hasta 1 mol kg^{-1} a pH 10, en coincidencia con lo encontrado por Ge y Hendershot (2004) para suelos orgánicos. Sin embargo, estos valores son significativamente inferiores a la carga típica de ácidos húmicos de suelos, para la que se recogen valores entre $1,0-1,5 \text{ mol kg}^{-1}$ a pH 4 y $3,6-4,6 \text{ mol kg}^{-1}$ a pH 10 (Christl y Krestzschmar, 2001).

Figura 1. Espectros de RMN de las turberas-



Aplicación del Modelo Donan

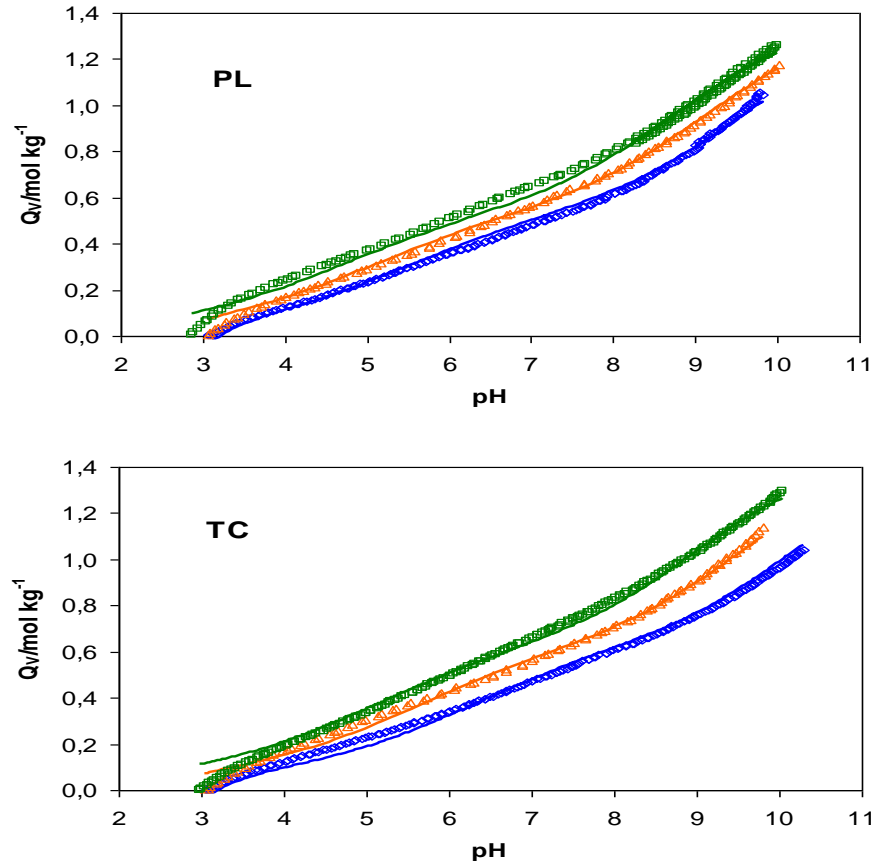
Las curvas experimentales Q_v -pH se ajustaron al modelo Donnan, considerando la constante b como un parámetro ajustable. Los resultados del ajuste se muestran en la Tabla 3.

Para la muestra Parque Lugo se obtiene un valor del parámetro b (0,35) que está dentro del intervalo de valores recogidos por Milne et al. (2001) para muestras de ácido húmico (0,21-0,84), mientras que para la muestra de turbera Tremoal do Cadramón el valor que se obtiene (0,1) es inferior al valor mínimo de dicho intervalo.

Los valores obtenidos para las constantes intrínsecas de protonación, $\log K^{\text{int}}$, son prácticamente coincidentes para los dos suelos. Los valores de las constantes asociadas a las posiciones de menor afinidad protónica ($\log K_1^{\text{int}} = 3,31$ y $3,27$) están dentro del intervalo de valores genéricos (2-4) recogidos por Milne et al. (2001) para posiciones carboxílicas de ácidos húmicos, mientras que los valores asociados a las posiciones de mayor afinidad ($\log K_2^{\text{int}} = 7,31$ y $7,09$) están en el intervalo de valores (6-10) correspondientes a posiciones fenólicas. Este comportamiento indica que la superficie de estos suelos orgánicos parece comportarse de manera análoga a las sustancias húmicas.

En lo que se refiere a la abundancia de los grupos ácidos, en ambos suelos el contenido de grupos de tipo carboxílico ($Q_{\text{max},1} = 1,03 \text{ mol kg}^{-1}$ y $1,30 \text{ mol kg}^{-1}$) está por debajo del valor mínimo recogido para ácidos húmicos ($1,93 \text{ mol kg}^{-1}$) (Milne et al. 2001), mientras que la abundancia de grupos fenólicos ($Q_{\text{max},2} = 1,71 \text{ mol kg}^{-1}$ y $1,43 \text{ mol kg}^{-1}$) presenta valores característicos de un ácido húmico (Milne et al., 2001). Hay que destacar que mientras que en los ácidos húmicos el contenido de grupos carboxílicos es mayor que el de grupos fenólicos en una relación típica aproximada de 3:1, en las muestras de suelo estudiadas la concentración de ambos grupos es análoga.

Figura 2. Curvas de carga de las turberas Parque Lugo (PL) y Tremoal de Cadramón (TC). Resultados experimentales: \diamond $I=0,01$ M; \triangle $I=0,05$ M y \square $I=0,2$ M. Línea continua: Ajuste del modelo NICA-Donnan



Hay que indicar, por último, que los parámetros de distribución, m_1 y m_2 , presentan valores comparables a los recogidos para ácidos húmicos (Milne et al., 2001). Este parámetro, que toma valores entre 0 y 1, define la anchura de la distribución de posiciones de manera que un valor pequeño se corresponde con una alta heterogeneidad.

El modelo NICA-Donnan proporciona un excelente ajuste de los datos de las valoraciones ácido-base de las muestras de suelo, como indican la Figura 2 y los parámetros de ajuste de la Tabla 3 ($R^2 > 0,99$). La concordancia entre los resultados experimentales y las predicciones del modelo indican que el modelo NICA-Donnan, desarrollado para sustancias húmicas, puede ser extendido a suelos con un alto contenido en carbono orgánico, y que la protonación superficial de estos suelos se puede describir por medio de una distribución bimodal cuyos parámetros presentan valores análogos a los típicos de ácidos húmicos.

Tabla 3. Valores optimizados del parámetro b y parámetros del modelo Nica-Donnan para la protonación de las turberas

Muestra	b	$\text{Log } K_1^{\text{int}}$	$Q_{\text{max},1}$ mol kg^{-1}	m_1	$\text{Log } K_2^{\text{int}}$	$Q_{\text{max},2}$ mol kg^{-1}	m_2	R^2
PL	0,35	3,31	1,03	0,48	7,31	1,71	0,51	0,9966
TC	0,1	3,27	1,30	0,46	7,09	1,43	0,56	0,9943

Bibliografía

- Barreal, M.E. 2002. Adsorción de sulfatos en suelos con carga variable. Tesis Doctoral. Universidad de Santiago de Compostela. Spain.
- Benedetti, M.F., van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K., 1996a. Humic substances considered as a heterogeneous Donnan gel phase. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1805-1813.
- Benedetti, M.F., van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K., Kinniburgh, D.G., Goody, D.C., Milne, C.J. 1996b. Metal ion binding by natural organic matter: from the model to the field. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 2503-2513.
- Christl, I, Kretzschmar, R. 2001. Relating ion binding by fulvic and humic acids to chemical composition and molecular size. 1. Proton binding. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 2505-2511.
- Duquette, M., Hendershot, W. 1993a. Soil surface charge evaluation by back-titration: I. Theory and method development. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57, 1222-1228.
- Duquette, M., Hendershot, W. 1993b. Soil surface charge evaluation by back-titration: II. Application. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57, 1228-1234.
- Fiol, S., López, R., Ramos, A., Antelo, J.M., Arce, F. 1999. Study of the acid-base properties of three fulvic acids extracted from different horizons of a soil. *Anal. Chim. Acta*, 385, 443-449.
- Ge, Y., Hendershot, W. 2004. Evaluation of soil surface charge using the back-titration technique. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 68, 82-88.
- Gonçalves, C.N, Dalmolin, R.S.D., Dick, D.P., Knicker, H., Klamt, E., Kögel-Knabner, I. 2003. The effect of 10% HF treatment on the resolution of CPMAS ¹³CNMR spectra and on the quality of organic matter in Ferralsols. *Geoderma*, 116, 373-392.
- Kinniburgh, D.G., van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K., Borkovec, M., Benedetti, M.F., Avena, M.J. 1999. Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry, and thermodynamic consistency. *Colloids Surf. A*, 151, 147-166.
- Mahieu, N., Powlson, D.S., Randall, E.W. 1999. Statistical analysis of published carbon-13 CPMAS NMR spectra of soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 63, 307-319.
- Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., Tipping, E. 2001. Generic NICA-Donnan model parameters for proton binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 2049-2059.
- Pontevedra, X. 2002. Turberas de montaña de Galicia. Génesis, propiedades y su aplicación como registros ambientales geoquímicos. Tesis Doctoral. Universidad de Santiago de Compostela, Spain.
- Tipping, E., Berggren, D., Mulder, J., Woof, C. 1995. Modelling the solid-solution distributions of protons, aluminium, base cations, and humic substances in acid soils. *Eur. J. Soil Sci.*, 46, 77-94.

REPELENCIA AL AGUA DE SUELOS Y DE PERFILES ARTIFICIALES ARENOSOS SOMETIDOS A TRATAMIENTOS TÉRMICOS

María Josefina Barros, Alicia E. Rendina y Alicia R. F. de Iorio

Facultad de Agronomía. UBA. Avda. San Martín 4453. Buenos Aires (1417). Argentina

Title: Water repellency in sandy soils and artificial profiles under heat treatments

Abstract: The purpose of this work was to heat samples of sandy soils and sand-peat artificial soil profiles at different temperatures to generate water repellency. Soil hydrophobicity was assessed using the Water Drop Penetration Time (WDPT) method on sandy soil samples (water content >15% w/w) heated to 20°C, 25°C, 30°C, 35°C, 40°C, 45°C, 50°C, 100°C, 150°C, 200°C, 250°C, 300°C, 400°C, 500°C and 600°C. Our results showed that environmental temperatures usually reached in summer can induce and increase soil water repellency, but high temperatures reached during heating, as in wildfires or prescribed fires, can diminish or eliminate the disorder.

Key words: Water repellency, temperature, sand.

INTRODUCCIÓN

La repelencia al agua que produce el calentamiento de suelos arenosos, debido a alteraciones en la materia orgánica es un fenómeno conocido (DeBano, 2000). El desorden se repite desde principios de primavera y se intensifica durante el verano (Kotska, 2000) en coincidencia con el aumento de la temperatura ambiente en suelos de campos deportivos, particularmente de *greens* de golf (Wallis y Horne, 1992), para la construcción de los cuales se utiliza arena que se mezcla con turba. Según diversos autores se ha verificado hidrofobicidad en el suelo también después de incendios de bosques (Doerr et al., 1996; Robichaud y Hungerford, 2000; Mataix-Solera y Doerr, 2004). La posibilidad de que el fenómeno se produzca a causa del humus, de materiales turbosos, o de material vegetal en descomposición ha sido considerado un factor importante para el manejo de ecosistemas forestales (DeBano, 2000). Se ha verificado que la hidrofobicidad está estrechamente relacionada con la textura del suelo, y que es más intensa en los suelos de textura gruesa debido a que tienen menor superficie específica que los suelos de textura fina (DeBano, 1981). El objetivo de este trabajo fue generar condiciones de hidrofobicidad mediante tratamientos térmicos en sistemas constituidos por muestras de suelos de textura arenosa, y por muestras de perfiles artificiales con base de arena y de turba.

MATERIALES Y MÉTODOS

Toma de muestras: a) 30 muestras superficiales (0- 30 mm) no repelentes al agua de suelos de una pastura implantada con *Cynodon* spp, *Trifolium* spp, y *Bromus* sp. como especies predominantes, (localización: 34° S, 58° O); b) 30 muestras superficiales (0- 30 mm) no repelentes al agua tomadas de suelos bajo el canopeo en cada una de dos forestaciones, una de *Pinus marítima* y otra de *Eucalyptus camaldulensis* y *E. tereticornis*, (localización: 34° S, 55° O); c) 18 muestras superficiales (0- 30 mm) no repelentes al agua de suelos de perfiles artificiales de *greens* de golf sembrados con *Agrostis stolonifera* var. *palustris* (localización: 34° S, 58° O); d) 9 muestras superficiales (0- 30 mm) no repelentes al agua de perfiles artificiales arena y turba de *greens* de golf en construcción (localización: 34° S, 58° O).

Tratamiento de las muestras: Las muestras húmedas (>15%, humedad gravimétrica) de suelo de dos forestaciones, de una pastura, de *greens* de golf, de mezcla de arena y turba de *Sphagnum* de *greens* de golf en construcción, se secaron a temperatura ambiente (que en ningún caso superó los 20°C), se homogeneizaron y tamizaron por malla de 2mm. Se determinó el pH, el porcentaje de pérdida de peso por ignición (LOI) y el porcentaje de arena, de limo y de arcilla de cada material (Cuadro 2).

Determinación de la repelencia al agua: Se determinó el grado de hidrofobicidad y la persistencia de la repelencia al agua aplicando el Test de penetración de la gota de agua (WDPT) (Wessel, 1988) sobre muestras húmedas (>15%, humedad gravimétrica) y posteriormente sobre las muestras secadas al aire a 20°C hasta <5%. Se colocaron diez gotas de aproximadamente 50 µL, sobre la superficie de muestras

tomadas de cada material. Se midió el tiempo hasta la penetración completa de cada gota y se calculó la mediana para cada muestra. Se calculó el valor medio para cada suelo y material, a partir del cual se estableció la Clase por repelencia al agua de acuerdo con el criterio de Doerr et al., (2002) (Cuadro 1).

Tratamiento térmico: Se determinó el grado de severidad de la hidrofobicidad y la persistencia de la repelencia al agua sobre muestras inicialmente húmedas (>15%, humedad gravimétrica) en las que la temperatura se llevó hasta 25°C, 30°C, 35°C, 40°C, 45°C, 50°C, 100°C, 150°C, 200°C, 250°C, 300°C, 400°C, 500°C y 600°C, en cada caso durante 30 minutos, y posteriormente enfriadas hasta 20°C. Se trabajó con una estufa de laboratorio y con un horno mufla con visor digital ORL, modelo APOLO.

Cuadro 1: Clases por repelencia al agua de medios porosos (Doerr et al., 2002)

Clase	Tiempo para que el agua infiltre (segundos)	Grado de severidad de la repelencia al agua
0	0 – 5	No repele el agua
1	5 – 60	Ligeramente hidrofóbico
2	60 – 600	Fuertemente hidrofóbico
3	600 – 3600	Severamente hidrofóbico
4	> 3600	Extremadamente hidrofóbico

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las muestras húmedas (>15%) no manifestaron hidrofobicidad a temperatura ambiente (<20°C) (Cuadro 2). Tampoco las muestras secadas al aire, con excepción de las provenientes de la forestación de *Eucalyptus* spp que resultaron ligeramente hidrofóbicas (Clase 1).

Cuadro 2: Características de los suelos y materiales

N°	Textura	Uso de la tierra	Humedad gravimétrica (%)	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)	pH	LOI (%)	Clase por repelencia al agua
1	Franco - arenosa	Pastura (<i>Cynodon</i> spp, <i>Trifolium</i> spp, <i>Bromus</i> sp.)	>15	73.5	17.6	8.0	6.5	3.3	0
			<5	73.5	17.6	8.0	6.5	3.3	0
2	Arena	Forestación (<i>Eucalyptus tereticornis</i> y <i>E. camaldulensis</i>)	>15	90.0	7.9	1.9	6.8	2.6	0
			<5	90.0	7.9	1.9	6.8	2.6	1
3	Arena	Forestación (<i>Pinus marítima</i>)	>15	92.1	7.0	0.9	6.5	0.9	0
			<5	92.1	7.0	0.9	6.5	0.9	0
4	Arena	Green de golf (césped de <i>Agrostis stolonifera</i> var. <i>palustris</i>)	>15	100	-	-	6.6	7.2	0
			<5	100	-	-	6.6	7.2	0
5	Arena	Green de golf en construcción (mezcla de arena y turba de <i>Sphagnum</i>)	>15	99.1	-	-	4.1	2.7	0
			<5	99.1	-	-	4.1	2.7	0

Las muestras correspondientes a la forestación de eucaliptos se transformaron en severamente repelentes al agua al ser tratadas a temperaturas que se alcanzan habitualmente en primavera y verano (Cuadro 3). Dado que en un ensayo de laboratorio Barros et al., (2004) mostraron que muestras de arena

con ácidos húmicos y fúlvicos, a 2 0°C no manifestaban hidrofobicidad, pero calentadas hasta 25, 30, 35 y 40 °C, se transformaban en repelentes al agua y con mayor persistencia del trastorno a mayor temperatura, puede suponerse que una de las causas del aumento de la repelencia al agua observada en este ensayo a temperaturas de 40 °C o menores son cambios conformacionales de las sustancias húmicas de la materia orgánica del suelo, producidos por el proceso de desecación de acuerdo con lo propuesto por Wallis y Horne, (1992). El fenómeno de repelencia al agua en suelos arenosos ha sido asociado por diversos autores, con el recubrimiento de las partículas de arena por materia orgánica amorfa cuyos espectros infrarrojos correspondían a los de ácidos fúlvicos (Miller y Wilkinson, 1977; Karnok y Rowland, 1993; Hudson et al., 1994). La hidrofobicidad en las muestras del eucaliptal fue menor al superarse los 100 °C (Cuadro 3), para desaparecer al alcanzarse temperaturas superiores a 300°C, como las que ocurren durante un incendio forestal. Chandler et al. (1983) indicaron que entre 130 y 190 °C se inicia la degradación de ligninas y hemicelulosas, en tanto que a 200 °C, de acuerdo con Knicker et al. (1996) comienza la carbonización (procesos a los que puede atribuirse la disminución de la hidrofobicidad). A temperaturas mayores de 300 °C se producen cambios estructurales en las macromoléculas de ácidos húmicos y fúlvicos de la materia orgánica de los suelos, como descarboxilación, condensación y aumento de la aromaticidad. Entre 350 y 440 °C se acepta que en ausencia de carbonatos se produce la oxidación total de la materia orgánica (Nelson y Sommers, 1996; ASTM, 2000); el intervalo de temperaturas corresponde al que en este ensayo condujo a la desaparición de la repelencia al agua en las muestras tratadas de suelo proveniente del bosque de eucaliptos. Ninguna de las muestras del suelo franco-arenoso bajo pastura, sometidas a tratamientos térmicos manifestó hidrofobicidad (Cuadro 3). En éstas las fracciones finas (arcilla y limo) se encontraban en mayor proporción que en las numeradas de 2 a 5, todas de textura arena. Puede suponerse que la materia orgánica adsorbida sobre la superficie de las partículas de arcilla y limo, o recubierta por los minerales de arcilla (Hassink, 1994) se encontró así protegida de cambios estructurales. La arena del suelo de la plantación de pinos tampoco se tornó repelente al agua con el aumento de la temperatura, probablemente como consecuencia de la baja proporción de materia orgánica en el suelo (Cuadro 2). Las muestras de perfiles con base de arena y turba numeradas 4 y 5 (Cuadro 2) secadas hasta 25, 30, 35, 40 y 45 °C, se transformaron en repelentes al agua, y la persistencia de la hidrofobicidad aumentó con la temperatura hasta los 40°C, para desaparecer entre 300 y 400 °C (Cuadro 3). La hidrofobicidad sin embargo fue de mayor persistencia en las muestras correspondientes a perfiles sobre los que se cultivaba césped de *Agrostis* sp, que a 35 °C resultaron extremadamente hidrofóbicas, por lo tanto, vegetal mostró tener influencia en el grado de hidrofobicidad del suelo.

Cuadro 3: Clase por repelencia al agua de muestras sometidas a temperaturas crecientes

Nº	Textura	Uso de la tierra	Tratamientos térmicos													
			25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	100°C	150°C	200°C	250°C	300°C	400°C	500°C	600°C
1	Franco-arenosa	Pastura (<i>Cynodon</i> spp, <i>Trifolium</i> spp, <i>Bromus</i> sp.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	Arena	Forestación (<i>Eucalyptus tereticornis</i> y <i>E. camaldulensis</i>)	3	3	3	3	3	3	3	2	2	2	1	0	0	0
3	Arena	Forestación (<i>Pinus marítima</i>)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	Arena	Green de golf (césped de <i>Agrostis stolonifera</i> var. <i>palustris</i>)	1	2	4	3	3	2	2	2	2	1	1	0	0	0
5	Arena	Green de golf en construcción (mezcla de arena y turba de <i>Sphagnum</i>)	1	2	3	3	2	2	2	2	2	2	2	0	0	0

CONCLUSIÓN

El calentamiento de un suelo podría tanto no tener consecuencias relacionadas con la capacidad para infiltrar agua, como producir repelencia que previamente no existía, así como intensificar o disminuir el fenómeno. Altas temperaturas ambientales pueden generar las condiciones para que un suelo de textura arenosa se transforme en hidrofóbico, pero las mayores temperaturas alcanzadas durante un incendio forestal o de campo pueden eliminar la repelencia al agua del suelo.

REFERENCIAS

- ASTM. 2000. Standard test methods for moisture, ash and organic matter of peat and other organic soils. Method D 2974-00. American Society for Testing and Materials. West Conshohocken, PA.
- Barros M.J., A.E. Rendina y A.F. de Iorio. 2004. Manchas secas ("localized dry spots") en greens con base de arena y turba. Rev. Facultad de Agronomía. UBA ISSN 0325-9250. 24(1): 25-29
- Chandler C., P. Cheney, P. Thomas, L. Trabaud and D. Williams. 1983. Forest fire behavior and effects. Fire in Forestry, vol. I. New York. Wiley.
- DeBano L.F. 1981. Water repellent soils: a state-of-the-art. Gen. Tech. Rep. PSW – 46, illus. Pacific Southwest Forest and Range. Exp. Stn., Forest Service, US Dep. Agric.: Berkley, CA; 21.
- DeBano L.F. 2000. Water repellency in soils: a historical overview. J Hydrol. 231-232: 4-32.
- Doerr S.H., R.A. Shakesby and R.P.D. Walsh. 1996. Soil hydrophobicity variations with depth and particle size fraction in burned and unburned *Eucalyptus globulus* and *Pinus pinaster* forest terrain in the Águeda basin, Portugal. Catena 27: 25–47.
- Doerr S.H., T. Llewellyn, P. Douglas, C.P. Morely, C. Haskins, L. Johnsey, C.J. Ritsema, F. Stagnitti and A.F.D. Ferreira. 2002. Investigation of compounds causing water repellency in the rhizosphere of sandy soils from a wide range of locations. 17th WCSS. Thailand. Paper nº1520: 1-11.
- Hassink, J. 1994. Effects of soil texture and grassland management on soil organic C and N and rates of C and N mineralization. Soil Biol. Biochem. 26: 1221-1231.
- Hudson R.A., S.J. Traina and W.W. Shane. 1994. Organic matter comparison of wettable and nonwettable soils from bentgrass sand greens. Soil Sci. Soc. of Am. Journal. 58 (2): 361-367
- Knicker H., G. Almendros, F.J. González-Vila, F. Martín and H.D. Lüdemann. 1996. ¹³C- and ¹⁵N-NMR spectroscopic examination of the transformation of organic nitrogen in plant biomass during thermal treatment. Soil Biol Biochem. 28:1053–60.
- Karnok K.J., and E.J. Rowland. 1993. High pH treatments and the alleviation of soil hydrophobicity on golf greens. Agronomy Journal. 85 (5): 983-986.
- Kostka S.J. 2000. Amelioration of water repellency in highly managed soils and the enhancement of turfgrass performance through the systematic application of surfactants. J. Hydrol. 231–232: 359–368.
- Mataix-Solera J., and S.H. Doerr. 2004. Hydrophobicity and aggregate stability in calcareous topsoils from fire-affected pine forests in southeastern Spain. Geoderma 118: 77–88.
- Miller R.H., and J.F. Wilkinson 1977. Nature of the organic coating on sand grains of nonwettable golf greens. Soil Sci. Soc. Am.J. 41 (6): 1203-1204.
- Nelson D.W. and L.E. Sommers. 1996. Total carbon, organic carbon, and organic matter. P. 961-1010. In: Page A.L. et al., Methods of Soil Analysis, Part 2, 2nd Ed., Ed. Agronomy. Am. Soc. of Agron., Inc. Madison, WI, USA.
- Robichaud P.R. and R.D. Hungerford. 2000. Water repellency by laboratory burning of four northern Rocky Mountain forest soils. J. Hydrol. 231–232 : 207–219.
- Wallis M.G., and D.J. Horne. 1992. Soil water repellency. Adv. Soil Sci. 20: 92–146.

PLOMO Y ZINC EN SUELOS DE LA PROVINCIA DE BARCELONA (ESPAÑA)

Bech,J¹; Tume,P.I.²; Sanchez,P³; Reverter,F³; Longan, L¹; Oliver,T¹; Puente,A¹

¹Cátedra de Edafología, Facultad de Biología, Universidad de Barcelona Avda Diagonal 645, jbech@ub.edu;

²Facultad de Ingeniería, Universidad Católica de la Santísima Concepción, Casilla 297, Concepción, Chile;

³Departamento de Estadística, Facultad de Biología, Universidad de Barcelona, Avda Diagonal 645.

Lead and zinc in soils of the Barcelona Province (Spain)

Abstract: An estimation was made of the levels and distribution of Zn and Pb in the soils of Barcelona province (NE Spain).

This region has an area of 7731 km². The geology is varied: granitoids and Paleozoic shales predominate in SE-E and Mesozoic and Cenozoic limestones, dolomites, marlstones, gypsum, and sandstones in the remainder of the province. 319 top soil samples (0-20 cm) were collected at 5 km intervals on a regular grid, dried and sieved (2mm). General soil properties were analysed by standard methods. aqua regia digests (DIN 38414-S7) of Zn and Pb were determined by Polyscan 61E Spectrometer (ICP-ES).

Statistical treatment of data was carried out using the SPSS 12.0 and Statgraphics Plus 5.1. To obtain a robust summary of the dataset we applied Exploratory Data Analysis (EDA) techniques as they do not depend on assumptions of data distribution, but are strongly based on order statistics (median, quartiles, etc.) and the use of graphics (box-plot, histogram and one dimensional scattergram, etc.) in order to detect unusual data behaviour. The ESRI ArcView 9.0 Desktop was used for colour mapping. The classes chosen to represent the data were percentiles (5th, 25th, 50th, 75th, 90th, 98th), except for pH and the texture classes.

The smoothed maps were drawn using the inverse distance weighted-IDW. 15 Km was chosen as search radius and 1 was chosen as a power value.

Key words: soils, zinc, lead, Barcelona Province, Pedogeochemistry.

Introducción

Los suelos constituyen la capa superficial de la corteza terrestre y se originan por la alteración de las rocas bajo la influencia de la atmósfera, la hidrosfera y de los seres vivos.

A una primera fase de meteorización le sigue una fase pedogenética propiamente dicha. Así surgen los suelos “naturales” que mayoritariamente son afectadas directa o indirectamente por vía antrópica. Los suelos son los componentes esenciales del medio ambiente, base de los ecosistemas terrestres, lugar de encuentro de los ciclos biogeoquímicos y principio de muchas cadenas tróficas.

Además de recurso básico para la agricultura, pastos para la ganadería y desarrollo forestal, el suelo es soporte del medio urbano e industrial, de espacios para el disfrute del ocio y la práctica de deportes, así como, zócalo de obras públicas.

De hecho el suelo es un recurso escaso, casi no renovable, fácil de degradar, contaminar e incluso de perderse.

Por su composición, estructura y propiedades, el suelo es un medio absorbente, filtrador, fijador, intercambiador iónico y biodegradador, por tanto reciclador y descontaminador. Pero estas propiedades son limitadas y si la llegada de xenobiontes excede a su capacidad descontaminadora, el suelo puede contaminarse e incluso devenir vector de contaminación de freáticos, vegetales y eventualmente de toda la cadena alimentaria. De hecho los contaminantes orgánicos son más o menos biodegradables. Una situación más delicada es la debida a la acumulación (o déficit) de metales pesados y elementos traza, que persisten en el medio edáfico de forma casi permanente.

Se habla de contaminación cuando la concentración de tales metales exceden los valores habituales. Obviamente los valores genéricos citados en la bibliografía tienen escaso valor, deben referirse a áreas y suelos determinados. Se habla de valores basales locales (Bech et al. 1993) y por tanto deben determinarse empíricamente. Su conocimiento es previo a poder afirmar si hay o no contaminación, y en el caso de procesos de descontaminación ¿Hasta qué nivel hay que llegar para alcanzar un valor “normal”?

La presente Comunicación, aspecto parcial de un trabajo más amplio (Bech 2006) tiene por objeto determinar los niveles actuales de Plomo y Zinc “totales” (extraídos con *agua regia*) en los suelos de la Provincia de Barcelona (España), así como su distribución espacial.

Materiales y métodos

La Provincia de Barcelona ocupa el centro de Catalunya (NE España) y queda enmarcada entre las siguientes coordenadas: 41°15', 42°20' latitud Norte y 5°4' a 6°28' longitud este. Abarca una superficie total de 7731 km². La topografía es variada, con alturas que superan los 2500 m.s.n.m.

Las unidades morfológicas más destacadas, ordenadas de N a NW y de S a SE son: Pre-Pirineo (con las máximas alturas, 2531 m), Depresión Central o Altiplano Central, La Sierra Pre-Litoral (de 650 a 1710 aprox.) y La Sierra Costera y las Llanuras Litorales, entre las que destaca el Delta del Llobregat.

Ríos destacados, que descienden en dirección N-S, son el Llobregat y el Besòs y otros dos de menor trayecto son el Tordera y el Foix.

La litología es variada, con presencia de granitos y esquistos paleozoicos en el E-SE. En el resto de la provincia predominan las rocas sedimentarias del mesozoico y cenozoico, tales como calizas, margas, dolomías, areniscas, localmente yesos y puntualmente margas carbonosas.

El clima es mediterráneo, con variantes debidas esencialmente a los gradientes altitudinal y longitudinal. Así se disponen de SE a N-NW clima mediterráneo litoral o subhúmedo (Pm. 450-700 mm y Tm 15-17 °C), clima submediterráneo (Pm 500-800 mm y T 12-13 °C), clima mediterráneo de alta montaña (Pm 700-1000 mm año⁻¹. y Tm>10 °C) y el subalpino (Pm 00-1500 y Tm 6-10 °C).

La vegetación es variada, con predominio del encinar mediterráneo (ass. *Quercetum ilicis galloprovinciale*) pero también con presencia de vegetación borealpina (*Pinus mugo ssp. uncinata*, *Rhododendron ferrugineum*, *Abies alba*, etc) en la parte septentrional y eurosiberiana en la zona montañosa media (*Pinus sylvestris*, *Quercus petraea*, *Quercus pubescentis*, *Fagus sylvatica*, etc.)

Los suelos más abundantes son los Cambisoles, Leptosoles, Luvisoles y Fluvisoles.

Siguiendo una retícula cuadrada de 25 km² se recolectaron 323 muestras superficiales de suelos (0-20 cm) Después de secar a temperatura ambiente y tamizar mediante cedazos de 2 mm de luz, las muestras fueron analizadas, determinándose los parámetros usuales: pH, carbono orgánico, textura, carbonato cálcico, etc. y metales “totales” extraídos con *agua regia* (algunos autores les denominan valores “pseudototales”) siguiendo la norma DIN 38414-S7. Los extractos fueron analizados mediante ICP-ES con un Espectrómetro Polyscan 61E.

Se obtuvieron 318 valores de Pb y 319 de Zn y los datos fueron tratados estadísticamente mediante los programas *SPSS 12.0* y *Statgraphics Plus 5.1*.

Con el fin de describir de manera robusta la distribución de valores de concentración se aplicó el Análisis Exploratorio de Datos (EDA).

A partir de dicho análisis se determinaron los valores umbral (“*threshold*”) por encima de los cuales se consideran niveles anómalos.

Se compararon mediante ANOVA no paramétricos las concentraciones de Zn y Pb en relación con la altitud, comarcas, carbonato cálcico, texturas, carbono orgánico, pH, etc.

La distribución espacial de concentraciones de Zn y Pb se obtuvo mediante el software ESRI Arc-View 9.0 versión Desktop con el que prepararon tres tipos de mapas de colores a escala 1:700.000:

1) de datos no suavizados, 2) de datos interpolados y 3) de límites.

Para la realización de los 2 primeros, se basaron sus leyendas en los percentiles 5, 25, 50, 75, 90 y 98, deducidos de los análisis exploratorios de datos. Así se designaron siete clases: 1^a (<5 %), 2^a (5-25%), 3^a (25-50%), 4^a (50-75%), 6^a (90-98%) y 7^a (>98%).

Este sistema fue usado para los tramos de concentración de los dos metales y para el resto de parámetros edáficos (excepto para los mapas de pH y de las clases texturales, cuyos niveles fueron los convencionales de la escala de pH, con un gradiente de 0,5 unidades a partir de 4,5 hasta llegar a 9,5, y de las 6 clases del triángulo de texturas adoptado por Ruderforth (1974) según Bech (2006).

El segundo tipo de mapas, de valores suavizados, análogo al adoptado por Reimann et al. (2003), fueron realizados por el método de la interpolación mediante la ponderación de la distancia inversa (IDW), habiéndose adoptado como radio de búsqueda “*search radius*” 15 km y 1 como valor de potencia “*power value*”.

El tercer tipo de mapas, de valores “límite”, inspirado en McGrath y Loveland (1992), cuyas clases son de carácter “administrativo legal”, incluyendo dos niveles de una lista provisional del Gobierno

Autónomo de Catalunya, otros dos niveles de la Directiva 86/278/CEE y la clase “superior” correspondiente a los valores C de la lista holandesa (*Intervention value, Dutch Soil Protection Act 1993*), que como es sabido se fundamenta en límites de carácter ecotoxicológico.

Resultados y discusión

Los resultados se resumen en las tablas, figuras y mapas que se consignan seguidamente:

Tabla 1 Datos estadísticos convencionales

Elementos	n	Media	Desv. esta	CV (%)	Asimetría	Curtosis	Med	MAD	Min	Max
Zn (mg·kg⁻¹)	319	76,61	63,46	82,83	5,29	40,02	63,5	17,37	11,1	713,7
Pb (mg·kg⁻¹)	318	52,18	46,34	88,79	4,84	35,62	46	15,54	2,8	485,7

Tabla 2 Comparación de medianas de Zinc y Plomo extraídos con agua regia en suelos del presente estudio con otros trabajos.

	¹ Prov BCN	² Gav, Vil, Cast	³ St Climent	⁴ Torrelles	⁵ Inglaterra	⁶ Francia	⁷ Alemania
Zn(mg·kg⁻¹)	63,5	71	78,2	69,1	82	72	23
Pb(mg·kg⁻¹)	46	29	33,3	46,9	40	31,2	11

¹Este trabajo; ²Bech et al. (2001); ³Tume et al. (2006); ⁴Tume et al. (2006); ⁵McGrath and Loveland (1992); ⁶Baize (1997); ⁷Reimann et al. (2003)

La mediana de Zn del presente Estudio es casi el triple de la de Alemania y es inferior a las de Francia e Inglaterra y de municipios del Baix Llobregat. La mediana del Pb, en cambio, supera a las de Inglaterra, Francia, Alemania, y también a municipios del Baix Llobregat y se aproxima al valor de Torrelles. Todo ello probablemente se debe al denso tráfico de la provincia de Barcelona.

Tabla 3 Relaciones entre clases texturales y altura sobre el nivel del mar, carbono orgánico, pH, carbonato cálcico y el valor de las medianas de Zinc y Plomo.

Clases texturales	Alt. a.s.n.m	COS	pH	CaCO ₃	Zn	Pb
	m	%		%	mg·kg ⁻¹	mg·kg ⁻¹
Arenosa	240	1,2	7,1	0,3	73	47,6
Franca gruesa	400	2	8	17,7	63,8	46,5
Franca fina	520	2,5	8,1	27,6	63,6	43,2
Limosa gruesa	750	9,1	7,8	35,7	58,3	69,7
Limosa fina	550	1,7	8,3	39,8	60,7	35,1
Arcillosa	530	3,6	8	14	65,8	50,7

Se aprecia la mediana más alta de Pb en textura arcillosa y el menor es la limosa fina. En cambio, la mediana superior del Zn se halla en textura arenosa y el menor en la limosa gruesa. El cálculo de los percentiles ha sido esencial para la confección de los mapas.

Tabla 4 Datos estadísticos robustos de diversas propiedades de los suelos y de los niveles de Zinc y Plomo.

Prop. Conv. y elementos	n	Percentiles								Max	MAD
		Min	5	25	50	75	90	98			
Altitud (m)	323	0	60	260	490	680	892	1410	22	209,8	
Arcilla (%)	316	1	5	13,5	19,8	26,4	37,8	57,2	63,5	6,4	
Limo (%)	316	2,6	8,9	20,8	32,1	41,7	50,4	60,8	88,8	10,3	
Arena (%)	316	3,3	13,5	31,2	45,8	61,4	73,9	87	93,3	15,4	
C.O.(%)	323	0	0,4	1,2	2,3	4	6,3	11,6	14,3	1,3	
pH	323	4,5	5,9	7,6	8	8,3	8,6	8,8	9,2	0,3	
CaCO ₃ (%)	322	0	0	6,5	20,4	37,9	48,5	72	79,8	15,5	
Zn (mg·kg ⁻¹)	319	11,1	29,1	47,8	63,5	84,5	123,1	249,5	713,7	17,4	
Pb (mg·kg ⁻¹)	318	2,8	11,7	29	46	60,5	87,9	150,4	485,7	15,5	

Fig 1 Distribución de Pb (datos no suavizados)

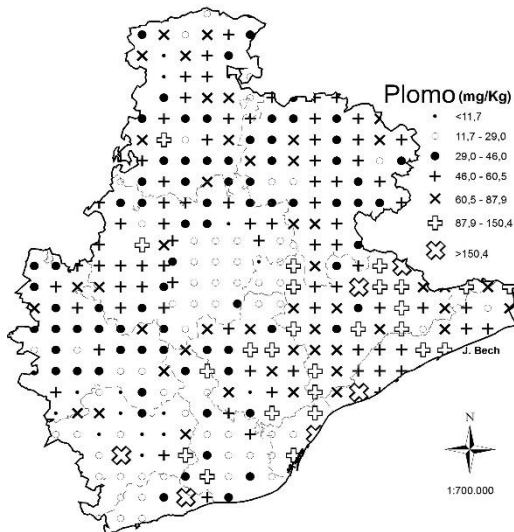


Fig 2 Distribución de Zn (datos no suavizados)

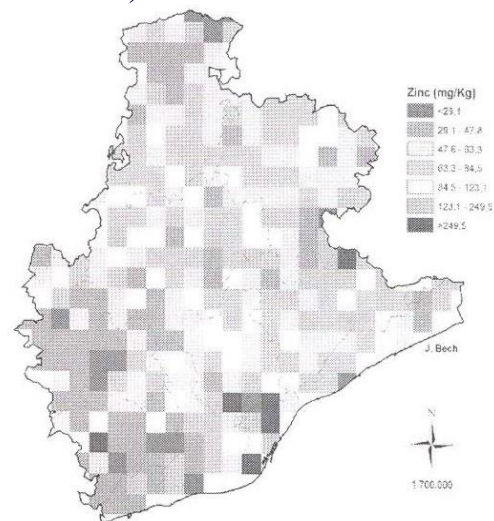


Fig 3 Distribución de Pb (Mapa de límites)

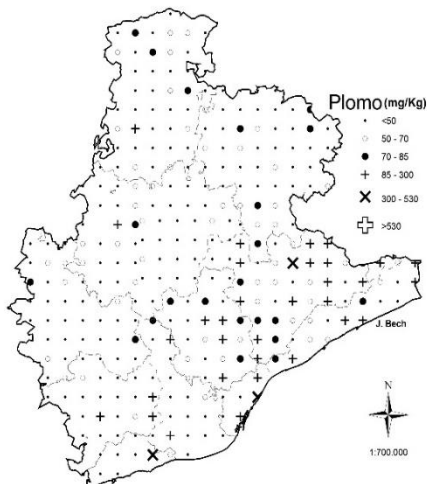


Fig 4 Distribución de Zn (Mapa de límites)

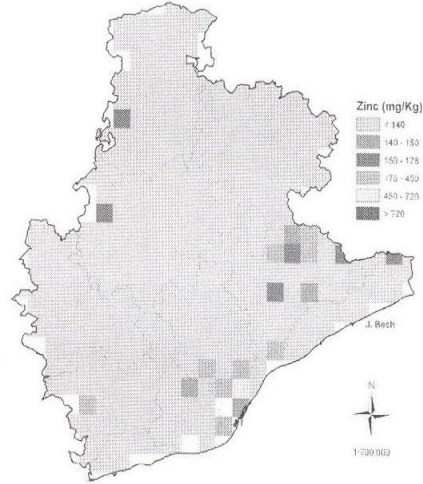


Fig 5 Gráficos EDA del Pb

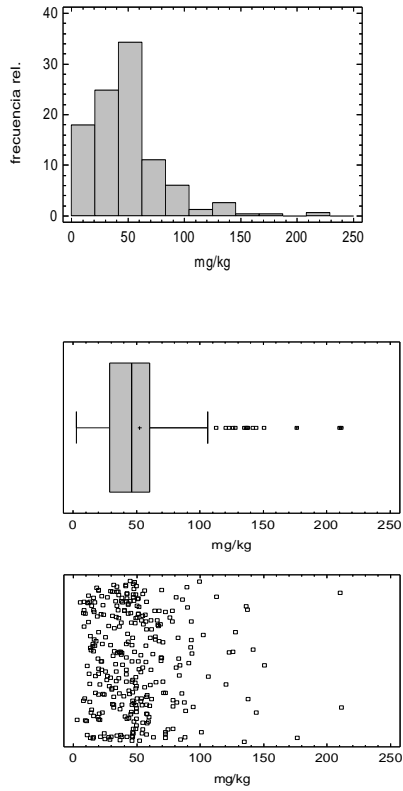


Fig 6 Gráficos EDA del Zn

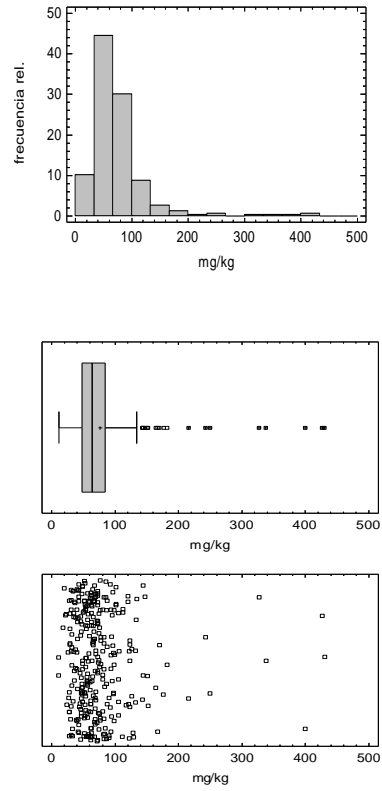


Fig 7 Diagrama CDF del Pb

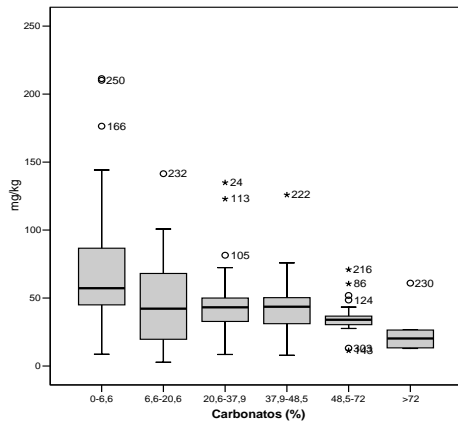


Fig 8 Diagrama CDF del Pb

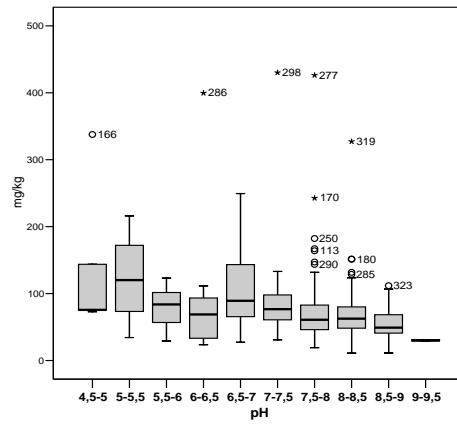


Fig 9 Plomo vs comarcas

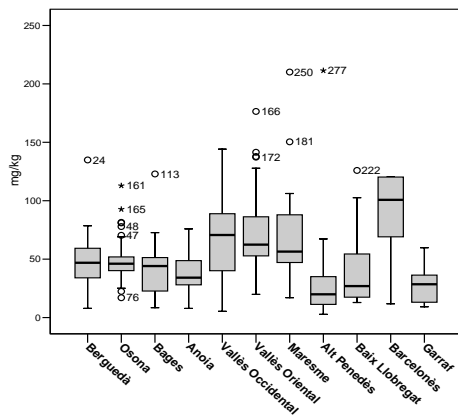


Fig 10 Zinc vs altitud

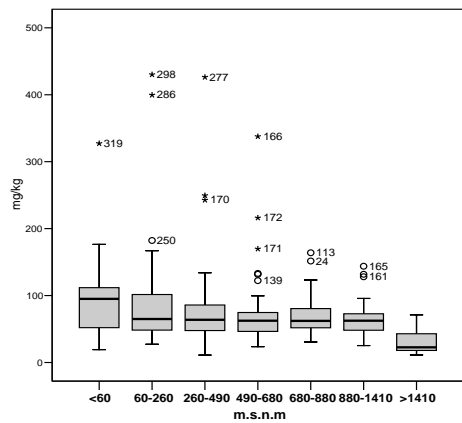


Tabla 5 Comparación de eventuales “umbrales”

Elementos	Mediana+2 MAD	Perc. 90	Umbral sup.	Perc. 98	Manresa	Baix Llob.	Nuevo C
Zinc ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	98,3 *	123,1*	134,03*	249,5*	125**	239**	720**
Plomo ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	77*	87,9*	106,2*	150,4*	46**	92**	530**

*Presente estudio **Otros.

El umbral (*threshold*) del Zn del presente estudio es superior al percentil 90 y al umbral de Manresa, pero muy inferior al percentil 98 admitido por diversos autores y al nuevo C de Holanda. El umbral (*threshold*) del Pb es 1062, también inferior al percentil 98 y al nuevo C holandés.

Los gráficos EDA del Zn y Pb (Fig 5 y 6) muestran distribución asimétrica y la presencia de algunos valores atípicos (indicio de posibles contaminaciones) y en las Fig 11 y 12 Diagramas de Frecuencia Acumulada (CDF) se aprecian cambios de pendiente en $150 \text{ mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ y $110 \text{ mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ y en $40 \text{ mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ en el Pb. Ello indica “poblaciones” distintas. Las Fig 7, 8, 9 y 10 muestran la relación de medianas, máximos y mínimos de Zn y Pb respecto a Carbonatos, pH, comarcas y altitud. Las Fig 1 y 2 muestran la distribución de Pb y Zn, (valores directos o no suavizados) y las Fig 3 y 4 los mapas de límites. Es notorio que ningún valor supera los valores “Nuevos C”.

Fig 11 Diagrama CDF del Pb

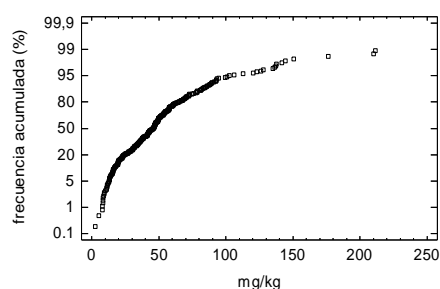
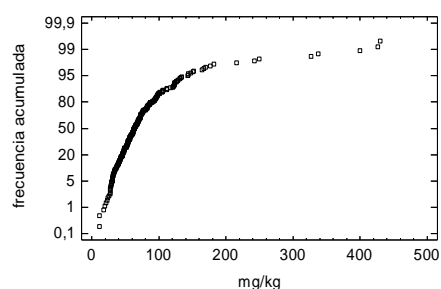


Fig 12 Diagrama CDF del Zn



Bibliografía

- Baize, D (1997). Teneurs totales en elements traces metalliques dans les sols (France). INRA
- Bech,J (2006) Metales pesados y elementos traza de los suelos de la Provincia de Barcelona (España). Tesis Doctoral Geología Inédita U.B.
- Bech,J; Tobías,F.J ; Quílez,D (1993). Estudio del “background” de metales pesados en suelos de Cataluña: Hojas 363-Manresa y 473 Tarragona. Proyecto Investigación 1631. Generalitat de Cataluña. Consejería de Medio Ambiente.
- Bech,J; Tobías,F.J; Roca,N (2001). Niveles basales de metales pesados y elementos traza en suelos de Cataluña. Doss. Agrar. ICEA 7:19-35.
- McGrath, S.P and Loveland, P.J (1992). The Soil Geochemical Atlas of England and Wales. Blackie Academia and Professional. London
- Reimann, C; Siewers, U; Tarvainen, T; Bitjukova, L; Eriksson, A; Gilucis,V; Gregorauskiene, V; Lukashev, V.K; Matinian,N.N; Pasieczna, A (2003). Agricultural soils in Northern Europe: A Geochemical Atlas. Geologisches Jahrbuch Sonderhefte.
- Tume, P; Bech,J ; Longan, Ll; Tume, L; Reverter, F; Sepulveda, B (2006) Trace elements in natural surface soils of Sant Climent (Catalonia, Spain). Ecological Engineering. (en prensa)
- Tume, P; Bech, J; Longan, Ll; Tume, L; Reverter, F; Sepulveda, B (2006). Baseline concentrations of potentially toxic elements in natural soils in Torrelles (Spain). Environmental Forensics. (en revisión).

TRANSPORTE DE ATRAZINA Y BROMURO EN HORIZONTES SUPERFICIALES Y SUBSUPERFICIALES DE DOS SUELOS DE ARGENTINA

Francisco Bedmar ¹, José Luis Costa ² y Peter E. Daniel ¹

¹ Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Mar del Plata, C.C. 276, 7620 Balcarce, Argentina. E-mail: fbedmar@balcarce.inta.gov.ar; pdaniel@balcarce.inta.gov.ar

² Estación Experimental Agropecuaria Balcarce, Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria, C.C. 276, 7620 Balcarce, Argentina. E-mail: jcosta@balcarce.inta.gov.ar

Transport of atrazine and bromide in surface and subsurface horizons of two soils of Argentina

Abstract

Pesticides are important tools in modern agriculture. However, if they leave its zone of action they could contaminate valuable resources as groundwater. The objective of this work was to study the transport of the herbicide Atrazine, and a non-reactive solute as Bromide, through surface and subsurface horizons of two soils of Buenos Aires province of Argentina. An experiment with non-disturbed soil columns of 15 cm long was carried out with soil of A, B and C horizons of General Alvarado (GA) and Tres Arroyos (TA) soils, under non saturated and constant flux of 0.552 cm h⁻¹. Breakthrough curves of Bromide in A and B horizons of GA and TA were mostly asymmetric, whereas in C horizon they were almost symmetric, showing a non-equilibrium and equilibrium behavior respectively. Atrazine moved slowly across A horizon of both soils, with lower concentrations in leachate than B and C horizons. On the contrary, Atrazine moved faster in C horizon of both soils as well as in B horizon of GA. Achieved results for Atrazine could be mainly explained by distribution of the organic matter content of horizons of soils, especially in A horizon.

Key words: transport, soil, atrazine, bromide, pollution

Introducción

Los plaguicidas son sustancias que se emplean principalmente en la agricultura para el control de las plagas. Debido a que presentan diverso grado de toxicidad, existe especial interés en el impacto que provocan sobre la calidad ambiental y la salud humana, siendo la contaminación del agua subterránea uno de los efectos más nocivos que producen. La presencia de plaguicidas en aguas subterráneas y acuíferos representa una situación frecuente, especialmente en aquellas regiones que han tenido o tienen un elevado consumo de plaguicidas. En Argentina, tal situación sería posible debido a la intensificación de la agricultura y al reemplazo del sistema de labranza convencional (LC) por la siembra directa (SD) (Viglizzo et al. 2002). Bajo SD, el control de malezas es exclusivamente químico, lo cual ha promovido aplicaciones de herbicidas más frecuentemente y en algunos casos con dosis superiores a las de LC. Tal circunstancia es preocupante si se tiene en cuenta que según datos de 2002 (AAPRESID) el 46 % del área agrícola de Argentina se encuentra bajo SD, siendo las perspectivas a futuro de crecimiento sostenido. Atrazina ha sido y es un herbicida extensivamente utilizado en Argentina y en el mundo cuya presencia en el agua subterránea es reportada frecuentemente (Funari et al., 1995; de Guzmán et al. 2005). La presencia de los plaguicidas en el agua subterránea se debe principalmente a la lixiviación a través del suelo, siendo el movimiento del agua en el suelo el principal mecanismo para la transferencia de contaminantes a las aguas superficiales y subterráneas (Leeds-Harrison, 1995). Las variaciones en las propiedades del suelo con la profundidad influyen marcadamente en la sorción, degradación y movimiento de los herbicidas (Jenks et al, 1998). Por lo tanto, la comprensión de cómo

las propiedades del suelo dentro de un perfil afectan la retención y por ende la movilidad de los herbicidas, es de gran importancia para mejorar la predicción de su comportamiento y por ende de la contaminación potencial del agua subterránea. El objetivo del trabajo fue estudiar el transporte vertical del herbicida Atrazina y Bromuro, como soluto no reactivo, a través de tres horizontes de dos suelos de la Provincia de Buenos Aires, Argentina.

Materiales y Métodos

El estudio se realizó con dos suelos de la región pampeana húmeda de Argentina, ubicados en los partidos de General Alvarado (GA) y Tres Arroyos (TA) del sudeste de la provincia de Buenos Aires, en áreas de uso agrícola y bajo siembra directa. Los suelos fueron clasificados como: GA, franco (fino, térmico, ilítico, Argiudol Típico), serie Necochea, y TA, franco (fino, térmico, ilítico, Argiudol Típico), serie Cascallares. En la Tabla 1 se detallan las propiedades de los suelos y sus horizontes. Se extrajeron columnas de suelo no disturbadas de los horizontes A, B y C, de los suelos de cada región, con un muestreador provisto de cilindros de acero inoxidable de 15 cm de longitud por 8 cm de diámetro interno. El diseño experimental utilizado fue completamente aleatorizado en arreglo factorial. Los factores considerados correspondieron al tipo de suelo (2) y horizonte (3), utilizándose 3 repeticiones para cada combinación.

El experimento se desarrolló en laboratorio en condiciones isotérmicas a 20°C, bajo flujo no saturado y constante de 0.552 cm h⁻¹. Para mantener el flujo, se utilizó una bomba multicanal provista de jeringas. Cada jeringa estaba conectada mediante un tubo plástico al orificio superior de la columna bombeando una solución de CaCl₂ (0.1 M). Para permitir la recolección del efluente, las columnas se conectaron por el extremo inferior mediante tubos plásticos a una cámara de vacío a una tensión de 11 kPa. Dentro de la cámara de vacío se ubicó un colector automático de fracciones (Retriever II, Isco Inc., Lincoln, NE, USA). Sobre la superficie de cada suelo se aplicó simultáneamente una dilución de Atrazina y Bromuro de potasio en CaCl₂ (0.1 M). Las dosis aplicadas fueron equivalentes a 2000 g i.a./ha de Atrazina y 150 kg ha⁻¹ de KBr en la superficie de cada columna. El estudio se realizó hasta alcanzar los 10 volúmenes de poros (VP). Se midió Bromuro en el lixiviado con un electrodo específico (EA940 Orion) con un límite inferior de detección de 0.0005 mmol/L en 20 ml de muestra. Atrazina se determinó en el lixiviado por medio de cromatografía líquida de alta performance (HPLC). La descripción de las curvas de paso (CP) de Bromuro respecto del volumen de poros aplicado en cada columna, se realizó mediante la ecuación de convección-dispersión (CDE) en equilibrio (CDEeq) y no equilibrio (CDEneq), calculadas mediante el programa CXTFIT versión 2.1 (Toride et al. 1999). Dicho programa permite estimar los parámetros de transporte (V: velocidad; D: dispersión hidrodinámica) utilizando los datos obtenidos en los experimentos de columnas en laboratorio con Bromuro como trazador.

Tabla 1. Profundidad, contenido de carbono orgánico (CO), pH, distribución del tamaño de partículas y capacidad de intercambio catiónico de los horizontes A, B y C de los suelos de General Alvarado (GA) y Tres Arroyos (TA), Argentina.

Suelo	Horizonte	Profundidad cm	CO %	pH	Arena	Limo %	Arcilla	CIC mmol _c k g ⁻¹
GA	A	0-41	3.8	5.9	32.5	42.5	25.0	28.7
	B	41-81	1.3	6.7	31.9	37.2	30.9	29.5
	C	> 81	0.2	7.3	43.9	40.2	15.9	19.5
TA	A	0-26	1.9	5.6	46.1	35.9	18.0	18.5
	B	26-51	1.2	6.1	43.2	32.9	23.9	20.3
	C	>51	0.3	6.4	49.4	34.1	16.5	17.5

Resultados y discusión

Las CP de Bromuro de los horizontes A y B de ambos suelos fueron en general levemente asimétricas y presentaron importantes colas, lo cual indicaría condiciones de no equilibrio durante el transporte (Figura 1 y 2). Por su parte, el horizonte C de ambos suelos presentó mayor grado de simetría en sus CP, indicando condiciones de equilibrio. Se encontró efecto de interacción suelo x horizonte para el momento de ocurrencia de las máximas concentraciones relativas de Bromuro. En tal sentido, el horizonte B de GA alcanzó su pico de concentración a un VP significativamente inferior respecto de las distintas combinaciones de horizontes y suelos. La tendencia encontrada para el momento de ocurrencia del pico de concentración en los horizontes del suelo de GA fue $C > A > B$, mientras que para el suelo de TA fue $C > B > A$ (Figura 1 y 2). Luego del ajuste de la CDE a las CP de Bromuro mediante el programa CXTFIT, se determinó que el modelo de equilibrio (CDEeq) estimó mejores ajustes de los parámetros D y V, como surge de sus mayores R^2 , respecto del modelo de no equilibrio (CDEneq). Del análisis de los parámetros, se desprende que V no difirió entre suelos, horizontes o en la interacción suelo x horizonte, mientras que D presentó efecto de interacción suelo x horizonte, encontrándose que los horizontes A y B de ambos suelos en general presentaron los mayores valores.

En lo referente a Atrazina, se observaron en general CP sesgadas hacia la izquierda y de forma asimétrica (Figura 3 y 4). Tal situación indicaría que se produjo un comportamiento de no equilibrio de este herbicida en su paso a través de las columnas, lo cual estaría relacionado a una cinética de adsorción de lenta velocidad (Pignatello, 2000). En el caso del suelo de GA (Figura 3), el paso de Atrazina a través de las columnas del horizonte A fue inicialmente rápido en dos de las columnas, presentando posteriormente un descenso muy lento. En los horizontes B y C se observaron comportamientos bastante similares entre sí, descriptos por un rápido incremento de la concentración con un pico cercano a los 2 VP y luego una rápida disminución en el horizonte C y menos sostenida en el B. Para el suelo de TA (Figura 4), se observó en los horizontes A y B, un crecimiento sostenido de la concentración de Atrazina, descendiendo luego muy lentamente. Por su parte en el horizonte C se visualizó una rápida aparición del pico de concentración cercano a los 2 VP, cayendo luego rápidamente.

Los resultados obtenidos, sugerirían que, en ambos suelos, se produjo un lento pasaje de Atrazina a través del horizonte A, con liberación de concentraciones muy inferiores respecto de los horizontes B y C. Por su parte, en el horizonte C de ambos suelos y en el B de GA, Atrazina alcanzó rápidamente su pico de concentración lo que indicaría un rápido pasaje a través del horizonte. Estos resultados, se podrían explicar al menos en parte, básicamente por la distribución del contenido de materia orgánica (CMO) en los horizontes y también en cierta medida por el pH, el contenido de arcilla de los mismos (Tabla 1). También, el grado de estructuración de los horizontes y las propiedades hidráulicas de los mismos, así como la presencia de macroporos habrían incidido definiendo el comportamiento de Atrazina. Tales propiedades, y especialmente el CMO, influyen marcadamente en el grado de sorción de éste y otros herbicidas (Weber 1994), existiendo una relación inversa entre la sorción y el movimiento de Atrazina, situación que parecería confirmarse en este trabajo. Tal como fue establecido por diversos autores (Bedmar, et al. 2004; Jenks et al. 1998), la presencia de horizontes superficiales y subsuperficiales con elevado CMO reduce el flujo de los herbicidas hacia el agua subterránea debido a la sorción de los herbicidas no polares a la materia orgánica. Suelos con mayor contenido de materia orgánica como el de GA, representarían un mayor impedimento para el transporte de Atrazina, concluyéndose que la adsorción a los coloides reguló en gran medida el movimiento de este herbicida.

Las implicancias de estos resultados indicarían que el horizonte A impediría en gran medida, a través del proceso de retención, el movimiento de Atrazina en profundidad, mientras que una vez superado el mismo, se produciría un mayor transporte del mismo a través de los horizontes B y C, y por ende su liberación hacia el agua subterránea.

Figura 1. Curvas de paso de Bromuro en columnas de suelo del horizonte A, B y C de General Alvarado (GA).

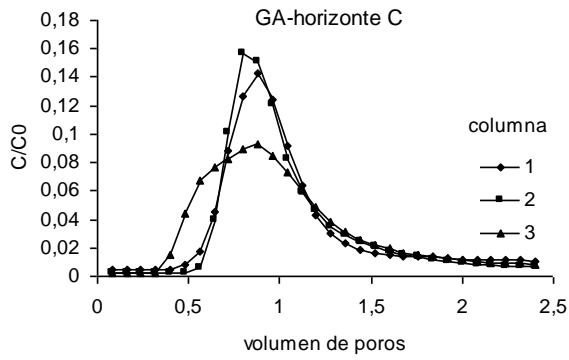
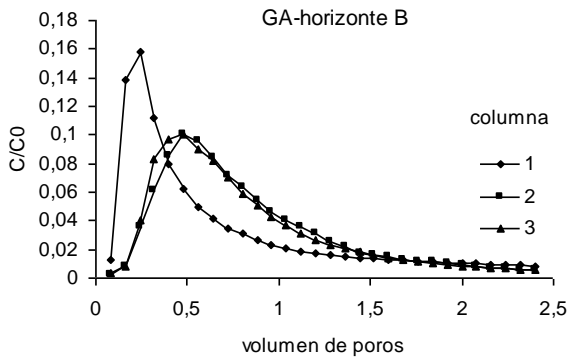
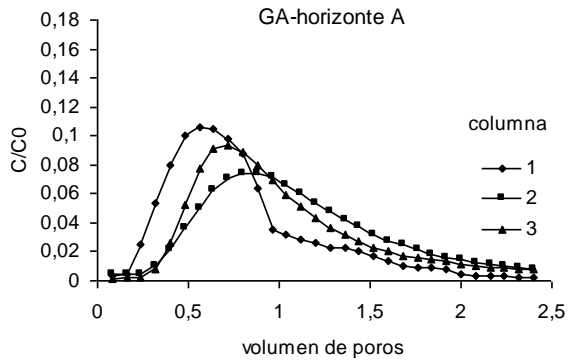


Figura 2. Curvas de paso de Bromuro en columnas de suelo del horizonte A, B y C de Tres Arroyos (TA).

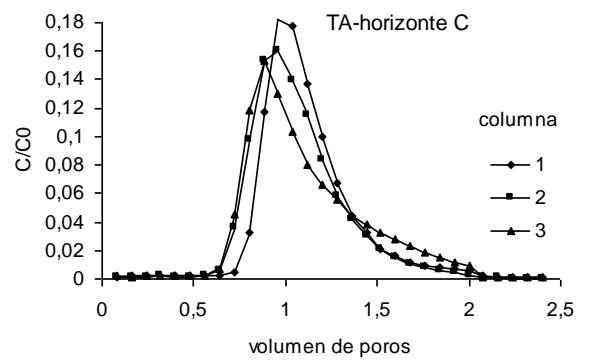
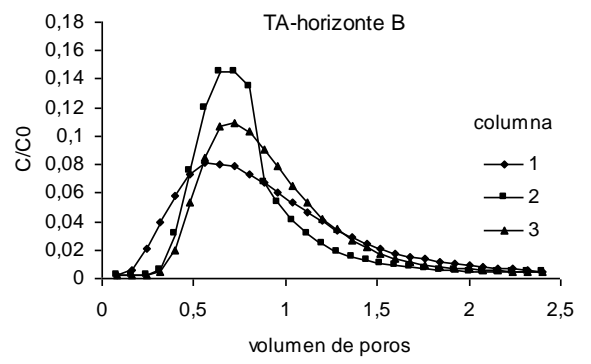
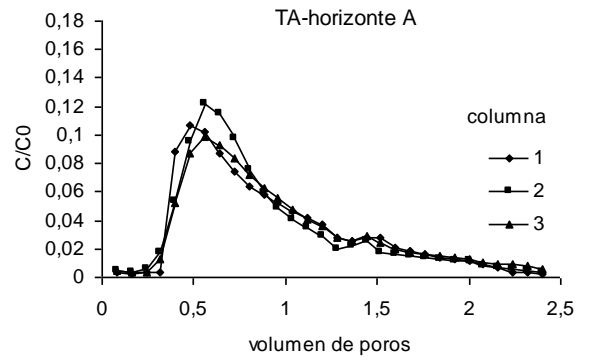


Figura 3. Curvas de paso de Atrazina en columnas de suelo del horizonte A, B y C de General Alvarado (GA).

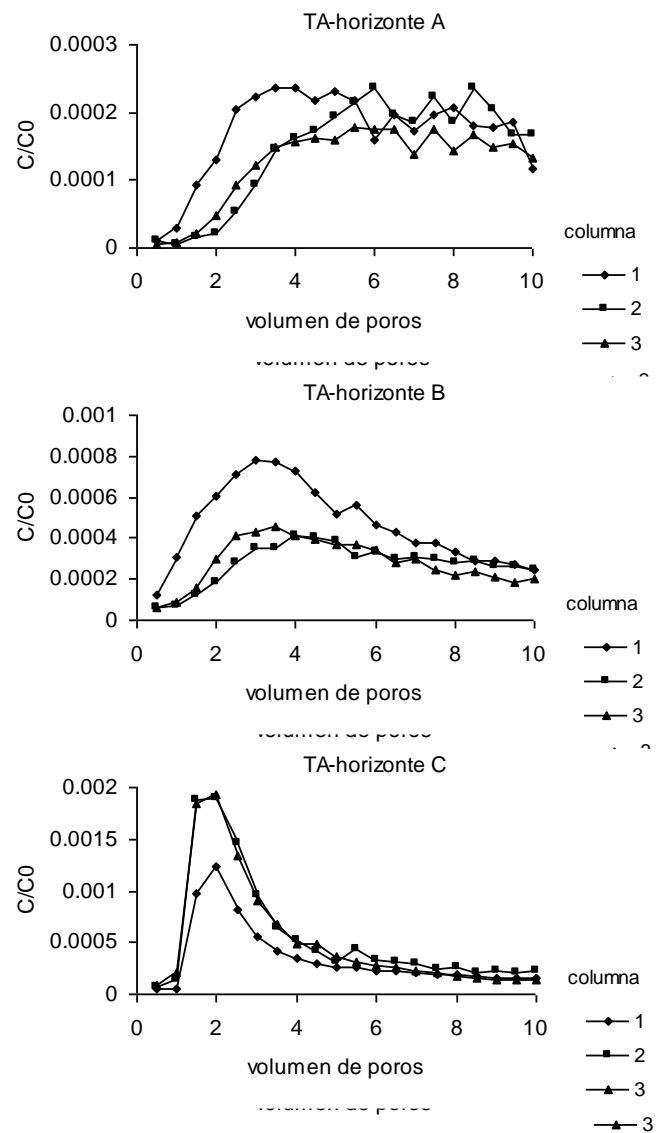
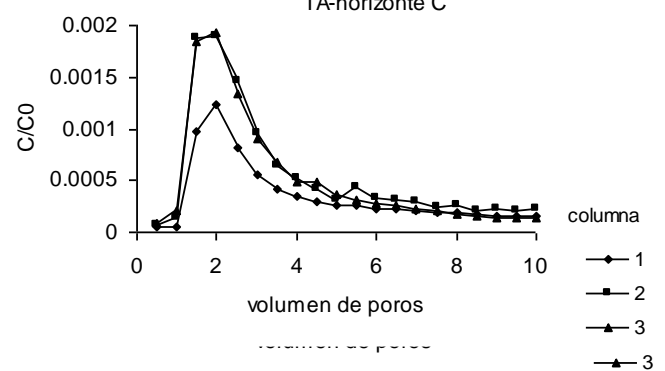


Figura 4. Curvas de paso de Atrazina en columnas de suelo del horizonte A, B y C de Tres Arroyos (TA).



Bibliografía

AAPRESID. 2002. <http://www.aapresid.com.ar/fsapre.htm>.

Bedmar, F., J. L. Costa, E. Sueroy y D. Jiménez. 2004. Transport of atrazine and metribuzin in three soils of the humid pampas of Argentina. *Weed Technology* 18:1-8.

De Guzman, N.P., Hendley, P., Gustafson, D.I. van Wesenbeeck, I. Klein, A.J. Fuhrman, J.D., Travis, K. Simmons, N.D., Teskey, W.E. y Durham, R.B. 2005. The acetochlor registration partnership state ground water monitoring program. *Journal of Environmental Quality* 34:793-803.

Funari, E., Donati, L., Sandroni, D. y Vighi, M. 1995. Pesticide levels in groundwater : Value and limitations of monitoring. Chapter 1: 3-44. In: *Pesticide risk in groundwater*. Editors : Vighi, M., and Funari, E. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, USA, 275 pp.

Jenks, B.M., Roeth, F.W., Martin, A.R. y McCallister, D.L. 1998. Influence of surface and subsurface soil properties on atrazine sorption and degradation. *Weed Science*, 46:132-138.

Leeds-Harrison, P.B. 1995. Movement of water and solutes to surface and ground waters, 3-12. *Proceedings of a Symposium held at The University of Warwick, Coventry, 3-5/05/95*. Edited by Walker, A., Allen, R., Bailey, S.W., Blair, A.M., Brown, C.D., Günther, P., Leake, C.R. y Nicholls, P.H. BCPC, Monograph No 62, 414 pp.

Pignatello, J.J. 2000. The measurement and interpretation of sorption and desorption rates for organic compounds in soil media. *Advances in Agronomy* 69:1-73.

Toride, N., F.J. Leij y M.Th. van Genuchten. 1999. The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments, Version 2.1. Research report No.137, U.S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, CA.

Viglizzo, E.F., Pordomingo, A.J., Castro, M.G. y Lértora, F.A. 2002. La sustentabilidad ambiental del agro pampeano. Ediciones INTA, 84 pp.

Weber, J.B. 1994. Properties and behavior of pesticides in soil. Chapter 2:15-41. In: *Mechanisms of pesticide movement into groundwater*. Ed. Honeycutt, R.C. y Schabacker, D.J. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 189 pp.

ABSORÇÃO DE CÉSIO-137 POR FEIJOEIRO CULTIVADO EM SOLOS DE REGIÃO TROPICAL

Antonio Enedi Boaretto, Mário Lúcio Roque, Felipe C. Alvarez Villanueva, Virgílio Franco do Nascimento Filho, Takashi Muraoka, Fábio S. Tagliaferro

Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Av. Centenário 303, Piracicaba-SP, Brasil CEP 13400-970. <aeboaret@cena.usp.br>.

Cesium-137 uptake by bean plants grown in soils of Tropical Regions

Abstract

The soil contamination by cesium radioisotopes (^{134}Cs and ^{137}Cs) and their uptake by plants have been extensively studied in soils from temperate regions. However, similar studies for tropical soils are scarce. The objectives of the present work were: 1. Quantification of ^{137}Cs uptake and its accumulation in the bean plant grown in tropical soils artificially contaminated by ^{137}Cs ; 2. Evaluation of the influence of the liming and potassium application on the uptake and distribution of ^{137}Cs in the bean plant. Eight tropical soils were collected and contaminated with solution of ^{137}Cs chloride resulting in the specific activity of approximately 25 kBq kg^{-1} . In the first experiment, increasing rates of calcium and magnesium carbonate were applied for obtaining a base saturation (BS) gradient, from the initial BS value of each soil to the maximum of 80%. In the second experiment, increasing potassium chloride rates were applied for obtaining a potassium saturation (KS) gradient from the initial KS value of each soil to a maximum of 6%. At the end of the bean growth cycle, the aboveground parts of the plants of each pot were harvested and the bean pods were separated from the rest of the plant, dried at 65°C and ground. The plant and soil samples were measured for ^{137}Cs activity in NaI detector linked to a single channel analyser. From the results, the transfer factor (TF) was calculated. The results showed that the tropical soils present higher capacity of transferring radio-cesium to the bean crop when compared to the soils of temperate climate and that the average values of TF ranged from 0.3 to 0.5. No effect of liming was observed on the TF of ^{137}Cs to the bean crop. The potassium was, however, efficient in restraining the ^{137}Cs transfer for the crop, due to antagonistic effect against the ^{137}Cs in the radicular absorption, causing a decrease of the TF up tenfold for some soils.

Key Words: Radiocesium, Environmental contamination, Absorption, accumulation.

Introdução

A contaminação de solo por isótopos radioativos de césio (^{134}Cs e ^{137}Cs) e a absorção dos mesmos pelos vegetais têm sido estudadas em solos de regiões de clima temperado. Entretanto, estudos sobre este tema são escassos em solos situados em região tropical. A partir da utilização da energia nuclear pelo homem (meados do século XX), iniciou-se a contaminação ambiental antropogênica com radionuclídeos. As principais fontes antropogênicas de radioatividade são as decorrentes da utilização da fissão de núcleos de alto peso molecular para produção de energia (usinas nucleares e artefatos nucleares), usinas de reprocessamento de pastilhas (recuperação de “núcleos queimados” dos reatores nucleares) e radionuclídeos produzidos artificialmente através do bombardeamento de núclídeos estáveis por partículas subatômicas (ativação neutrônica ou aceleradores de partículas).

A relação entre as atividades específicas da planta e do solo em que esta se desenvolveu (fator de transferência) é o parâmetro que permite a avaliação do montante de atividade que ingressa na cadeia alimentar mediante a absorção pelas plantas. O fator de transferência é dependente da espécie de planta, de seu estágio de desenvolvimento, do tipo de solo (especialmente características mineralógicas), de sua composição iônica e das condições climáticas.

Medidas de contenção da transferência dos radionuclídeos presentes no ambiente por causas antropogênicas vão desde a lavagem dos alimentos a serem ingeridos, retirada de cascas de tubérculos, como cenoura e rabanete (IAEA, 1989), até a adição de bentonita ou outros materiais de alto poder de adsorção de radionuclídeos à ração dos animais, de modo a diminuir a transferência dos radionuclídeos aos subprodutos como carne, leite e ovos (Mayes, 1989; Beresford et al., 1993) ou ao solo, com o

objetivo de diminuir a transferência de radionuclídeos para as culturas. Todas as medidas de contenção devem, portanto, basear-se no comportamento do radionuclídeo e sua interação com os sistemas biótico e abiótico. Solos cuja fração argila possui baixa capacidade de retenção de cátions, como são, geralmente, nos solos tropicais, apresentam capacidade de transferir grande quantidade de céσιο para as culturas (Wässerman et al., 1997; Roque, 1998; Wässerman et al., 2002). Entretanto, estudos que expliquem e/ou permitam compreender a razão da existência desta propriedade de transferência de radiocésio de solos tropicais para culturas são praticamente inexistentes na literatura. Dentro deste contexto, o presente trabalho teve os objetivos: 1. Quantificar a absorção e o acúmulo de ^{137}Cs pelo feijoeiro cultivado em oito solos de região tropical, contaminados artificialmente por ^{137}Cs ; 2. Avaliar a influência da calagem e da adubação potássica na absorção e distribuição do ^{137}Cs no feijoeiro.

Material e Métodos

Condução geral dos experimentos

Foram realizados dois experimentos distintos para avaliação de diferentes condições e interações físico-químicas entre o solo e a planta, e o efeito destas sobre a transferência de radiocésio para o feijoeiro. Para a realização dos experimentos foram escolhidos oito solos de região tropical, classificados pelo Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (FAO), que estão a seguir: Nitossolo (Vertisol), Latossolo Vermelho eutroférico (Ferralsol), Neossolo (Arenosol), Cambissolo (Cambisol), Chernossolo (Phaeozém), Gleissolo (Gleysol), Latossolo Vermelho Amarelo (Ferralsol) e Argissolo (Acrisol). Cada solo foi passado separadamente em peneira de 4 mm de diâmetro para eliminação de torrões, raízes e pedregulhos. Foram pesados 2 kg da terra peneirada, que foram acondicionados em sacos de plástico e colocados posteriormente em vasos com volume de 2,7 L. A cada um dos vasos foram acrescentados 50 ml de solução aquosa preparada com atividade específica de 1 kBq mL^{-1} em ^{137}Cs , a fim de que fosse promovida a atividade específica de cerca de 25 kBq kg^{-1} . Cerca de uma semana depois (período de secagem), foram adicionados aos vasos os tratamentos inerentes a cada um dos experimentos (calagem ou aplicação de potássio) sendo os solos novamente homogeneizados no interior dos sacos plásticos. Os solos foram mantidos pelo período de 180 dias em incubação, sendo alternados períodos secos e úmidos, a fim de que se estabelecesse o equilíbrio entre o radionuclídeo adicionado e os colóides e íons do solo. Todos os vasos foram previamente adubados com mistura de micronutrientes, fósforo e enxofre, necessários ao desenvolvimento da cultura. Os solos foram amostrados e analisados pelo Laboratório de Análise de Solos do Departamento de Solos da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” e os resultados que foram utilizados para o cálculo das doses de potássio e calagem relativas a cada tratamento encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Valores de análise de solos utilizada para o cálculo das doses de potássio e calagem.

CLASSIFICAÇÃO	CTC ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	pH (CaCl_2)	V (%)	Saturação por K (%)
Neossolo Quartzarênico órtico (Neossolo)	4,1	4,6	35	2,4
Chernossolo Argilúvico órtico (Chernossolo)	20,3	4,9	73	1,6
Cambissolo Háplico alumínico (Cambissolo)	15,2	5,4	82	3,1
Gleissolo Melânico alumínico (Gleissolo)	22,8	4,6	23	2,2
Latossolo Vermelho eutroférico (LVE)	12,8	4,5	31	5,3
Latossolo Vermelho amarelo (LVA)	11,1	5,4	83	6,4
Argissolo Vermelho amarelo distr. (Argissolo)	16,4	6,5	93	1,8
Nitossolo Vermelho eutroférico (Nitossolo)	13,3	4,3	30	2,5

A variedade de feijão escolhida foi a Carioca, cultivar Pitoco, desenvolvida pelo Instituto Agronômico de Campinas, Estado de São Paulo. Este cultivar caracteriza-se por ser super-precoce (ciclo de 55-60 dias) e porte baixo (máximo de 50 cm), ideal para desenvolvimento de experimentos em casa de vegetação. O processo de semeadura foi realizado no mesmo dia para os três experimentos, tendo sido utilizadas 10 sementes por vaso. Aos 6 dias da germinação foi realizado o desbaste, tendo sido deixadas

duas plantas por vaso. Os vasos foram trocados de lugar dentro da casa de vegetação, de forma totalmente aleatória, tanto dentro como entre experimentos, por três ocasiões, desde a fase inicial da cultura até que o estágio de desenvolvimento em que este procedimento se tornou impraticável devido ao risco de danos físicos às plantas. A temperatura e umidade da casa de vegetação foram controladas a todo tempo, sendo monitoradas mediante utilização de termohigrógrafo. Foram realizadas durante todo o transcorrer do experimento colheitas de folhas e pecíolos senescentes, uma vez que a cultura perde folhas durante o seu ciclo. No final do ciclo, as partes aéreas dos feijoeiros de cada vaso foram colhidas e as vagens separadas do restante do material vegetal. Os grãos e o material vegetal foram submetidos à secagem em estufa de ventilação forçada a 65°C e moídos. Após a secagem, o solo de cada vaso foi misturado para homogeneização, amostrado e passado em peneira de 1 mm de malha. As amostras do material vegetal e do solo foram conduzidas para medição da atividade do ^{137}Cs em detetor de NaI, tipo poço, acoplado a um analisador monocal. Nas amostras de material vegetal foram realizadas contagens pelo tempo de 10 minutos. Para as amostras de solos, o tempo de contagem foi de um minuto. O número de contagens por tempo obtido no detetor foi convertido para atividade específica (Bq kg^{-1} de material seco). A partir dos resultados, calculou-se o fator de transferência (FT). Define-se FT como sendo a razão entre os valores da atividade específica de um determinado radionuclídeo absorvido pelas plantas, (em Bq kg^{-1} de matéria seca) e do solo (em Bq kg^{-1} de terra fina seca em estufa) onde as plantas foram cultivadas.

$$\text{FT} = \text{Bq kg}^{-1} \text{ matéria seca da planta} / \text{Bq kg}^{-1} \text{ de terra fina seca em estufa}$$

Medidas de contenção de transferência

Experimento 1: utilização de calagem

Para feijoeiro, a recomendação agrônômica é de que se atinja o valor de 70% de saturação da capacidade total de troca iônica por bases (V%), quando este for inferior a 60%. Na montagem do experimento, utilizaram-se doses de hidróxido de cálcio e de magnésio (misturados de forma a se obter proporção de 3 partes de cálcio para uma parte de magnésio), visando serem atingidos os valores de 50, 60, 70 e 80% de saturação por bases. No primeiro experimento foram, portanto, utilizadas doses crescentes de calagem, visando o aumento da carga superficial líquida total dos solos, de forma a aumentar a adsorção de radiocésio às partículas de argila, com conseqüente diminuição de sua disponibilidade para as plantas. Alguns solos possuíam saturações iniciais muito elevadas, o que não permitiu que todos os níveis de tratamento fossem implementados.

Experimento 2: utilização de potássio

No segundo experimento, buscou-se determinar o ponto de mínima adsorção de radiocésio mediante a aplicação de doses crescentes de potássio. A recomendação agrônômica para adubação potássica em feijoeiro tem por objetivo que seja atingido o valor de 3% de saturação da capacidade total de troca iônica por potássio. Baseando-se nos dados da Tabela 1, foram calculadas as doses de potássio a serem aplicadas a cada vaso, de forma a que fossem atingidas as saturações de 3, 4, 5 e 6% da capacidade total de troca catiônica de cada solo. De forma análoga ao experimento anterior, alguns solos possuíam saturações muito elevadas de potássio, impedindo que todos os níveis de tratamento fossem aplicados. Como existe equilíbrio dinâmico de adsorção e absorção de potássio, cálcio e magnésio pelas plantas, doses elevadas de potássio, se não tivessem como contrapartida a existência, no solo de quantidades de cálcio e magnésio para manutenção do equilíbrio, geraria desbalanço nutricional da cultura, de forma que a produção poderia ser grandemente prejudicada. Desta forma, neste experimento foi realizada a calagem, de acordo com os critérios agronomicamente recomendados para feijoeiro, ou seja, elevando-se a saturação por bases a 70% quando inferior a 60%.

Resultados e Discussão

Os resultados de fator de transferência de radiocésio para feijoeiro cultivado nos solos tropicais estudados em função da saturação em bases (V%) são apresentados na Tabela 2. Não se constatou efeito significativo das doses de calagem sobre o fator de transferência de radiocésio para feijoeiro pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

A calagem fornece cálcio e magnésio aos solos e, ao mesmo tempo, aumenta o pH devido à formação de ânions hidroxilas. O aumento da quantidade de cálcio e de magnésio no solo e, conseqüentemente de sua concentração na solução do solo, não interferiu no fator de transferência de ^{137}Cs para o feijoeiro. Com relação ao aumento das concentrações de cálcio e de magnésio, o que poderia ocorrer seria o efeito de competição destes elementos com o ^{137}Cs pelos sítios de adsorção específica, liberando o radionuclídeo para a solução, de onde poderia ser absorvido pelas plantas. Este fato não ocorreu. Por outro lado, com a elevação do pH, ocorre aumento de cargas negativas dependentes de pH, parte das quais são específicas para o radiocésio. Este fato poderia causar diminuição do fator de transferência, pelo aumento do potencial do solo em interceptar radiocésio da solução. Ocorre que a variação do pH causada pelas doses de calcário que podem ser usadas tecnicamente na produção agrícola é muito pequena para que a magnitude do fenômeno possa interferir no fator de transferência.

Tabela 2. Efeito das doses de calagem sobre o fator de transferência de radiocésio dos solos para feijoeiro.

Solo	V%	FATOR DE TRANSFÊRENCIA	
		Parte Aérea	Grãos
Gleissolo	23 (inicial)	0,17	0,07
Gleissolo	50	0,28	0,14
Gleissolo	60	0,27	0,17
Gleissolo	70	0,25	0,08
Gleissolo	80	0,14	0,06
LVE	31 (inicial)	0,22	0,10
LVE	50	0,20	0,09
LVE	60	0,20	0,10
LVE	70	0,18	0,14
LVE	80	0,23	0,10
Neossolo	35 (inicial)	7,35	9,86
Neossolo	50	5,72	9,82
Neossolo	60	10,20	11,70
Neossolo	70	5,59	7,60
Neossolo	80	5,51	8,75
Nitossolo	30 (inicial)	0,38	0,26
Nitossolo	50	0,34	0,26
Nitossolo	60	0,32	0,21
Nitossolo	70	0,42	0,36
Nitossolo	80	0,36	0,38
Argissolo	93 (inicial)	0,64	0,74
Cambissolo	82 (inicial)	0,16	0,08
Chernossolo	80	0,13	0,10
LVA	83 (inicial)	0,05	0,02

Na Tabela 3 são apresentados os valores de fator de transferência de radiocésio para feijoeiro cultivado nos solos tropicais estudados em função da saturação por potássio (%). Observou-se efeito significativo do potássio na contenção de transferência de radiocésio para o feijoeiro (Teste de Tukey; $p < 0,05$). Para a maioria dos solos estudados nota-se uma visível relação inversa entre as doses de potássio aplicadas e os valores de fator de transferência.

Excetuando-se o Neossolo, os demais solos e tratamentos apresentaram valores de transferência semelhantes aos obtidos por Wässerman et al. (2002), em solos tropicais, mantendo-se entre 0,3 a 0,5. Considerando valores de referência para fator de transferência encontrados na literatura para solos temperados da ordem de 0,026 (IAEA/IUR, 1994; Staven et al., 2003), tem-se que a capacidade de transferir radiocésio observada para os solos tropicais deste estudo foram mais de uma ordem de

grandeza superiores aos de solos de clima temperado. O Neossolo apresentou os maiores valores de fator de transferência, atingindo atividades específicas da ordem de oito vezes à do solo. Este comportamento pode ser explicado pelos baixos teores de argila (6%) e de matéria orgânica (1,9%), além de o solo possuir também o valor mais baixo de CTC (4,1 cmol_c cm⁻³) e elevado grau de intemperização (K_i = 0,97).

Tabela 3. Efeito das doses de potássio sobre o fator de transferência de radiocésio dos solos para feijoeiro.

Solo	Saturação por K (%)	FATOR DE TRANSFERÊNCIA	
		Parte aérea	Grãos
Argissolo	1,79 (inicial)	0,64 a ⁽¹⁾	0,74a
Argissolo	3	0,42 b	0,24 b
Argissolo	4	0,38 b	0,20b
Argissolo	5	0,22 c	0,09b
Argissolo	6	0,21 c	0,09b
Cambissolo	3,1 (inicial)	0,16 a	0,08a
Cambissolo	4	0,19 a	0,10a
Cambissolo	5	0,11 a	0,06a
Cambissolo	6	0,08 a	0,05a
Chernossolo	1,6 (inicial)	0,13 a	0,11 a
Chernossolo	3	0,05 b	0,03 b
Chernossolo	4	0,04 b	0,02 bc
Chernossolo	5	0,02 b	0,01 c
Chernossolo	6	0,02 b	0,07 c
Gleissolo	2,2 (inicial)	0,25 a	0,08 a
Gleissolo	3	0,21 a	0,10 a
Gleissolo	4	0,22 a	0,08 a
Gleissolo	5	0,26 a	0,10 a
Gleissolo	6	0,32 a	0,11 a
LVE	5,3 (inicial)	0,18 a	0,14 a
LVE	6	0,14 a	0,13 a
Neossolo	2,4 (inicial)	5,59 b	7,60 a
Neossolo	3	7,74 a	6,51 a
Neossolo	4	6,04 ab	9,05 a
Neossolo	5	4,64 b	5,89 a
Neossolo	6	4,26 b	4,72 a
Nitossolo	2,51 (inicial)	0,42 a	0,36 a
Nitossolo	3	0,40 a	0,21 a
Nitossolo	4	0,24 a	0,14 a
Nitossolo	5	0,16 a	0,08 a
Nitossolo	6	0,26 a	0,05 a

⁽¹⁾ Dentro do mesmo solo, médias seguidas de letras iguais indicam igualdade estatística (Tukey)

Conclusões

Os solos de região tropical apresentam maior capacidade de transferir radiocésio para culturas que os solos de região temperada. Nas condições estudadas a calagem não apresentou efeito significativo para conter a transferência de radiocésio para o feijoeiro. A aplicação de potássio foi eficiente em conter a transferência de ¹³⁷Cs para a cultura, devido a efeito antagônico ao ¹³⁷Cs na absorção radicular, tendo havido diminuição do fator de transferência em até uma ordem de grandeza para alguns solos. Dessa forma, a elevação da saturação de K na CTC até o limite de 6% é uma medida de contenção da transferência de radiocésio para o feijoeiro.

Referências

- Beresford, N.A.; Mayes, R.W.; Barnett, C.L.; Howard, B.J.; Lamb, C.S.; Wilson, P. (1993) **Development of rapid techniques to assess the availability to food animals of radionuclides in or on feed**. Cumbria: Institute of Terrestrial Ecology, Natural Environment Research Council, 33p. (Interim Report, MAFF Contract, 2585).
- IAEA/IUR. (1994) **Handbook of Parameter Values for the Prediction of Radionuclide Transfer in Temperate Environments**. Tech. Rep. Series No. 364, IAEA, Vienna, Austria.
- IAEA - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. (1989) **Measurement of radionuclides in food and the environment: a guidebook**. Vienna: IAEA. 167p. (Technical Reports Series, 295).
- Mayes, R.W. (1989) The quantification of dietary intake, digestion and metabolism in farm livestock and its relevance to the study of radionuclide uptake. **Science of the Total Environment**, 85, 29-51.
- Roque, M.L.; Abdalla, A.L.; Fernandes, E.A.D.N. (1998) Fatores de transferência do radionuclídeo ¹³⁷Cs de solo para planta. *In: encontro científico dos pós-graduandos do CENA/USP*, 4., Piracicaba, 1998. Piracicaba: CENA/USP.
- Staven, L. H.; Rhoads K.; Napier, B. A.; Strenge, D. L. (2003) **A Compendium of Transfer Factors for Agricultural and Animal Products**. U.S. Department of Energy. Washington.
- Wässerman, M. A. M.; Perez, C. V.; Bourg, A. C. M. (2002) Behaviour of cesium-137 in some Brazilian soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, 33(7), 1335-1349.
- Wässerman, M.A.M. (1997) Soil-to-plant transfer of caesium-137 in tropical areas. Final report. *In: research coordination meeting on radionuclide transfer from air, soil, and freshwater to the foodchain of man in tropical and sub-tropical environment*, 4., Vienna, 1997. Vienna: IAEA.

LA ESTRATÉGIA EUROPEA PARA LA PROTECCIÓN DEL SUELO Y NUEVOS CONCEPTOS EN LA INVESTIGACIÓN EDAFOLÓGICA

Winfried E.H. Blum,

Instituto de Edafología, Departamento de Ciencias Forestales y Edafológicas, Universidad de Recursos Naturales y Ciencias de la Vida, Viena, Austria

Abstract

We report about new research concepts for the management of natural resources and especially of soils, which were developed from 2002 to 2005 in an operational framework for the implementation of the European thematic strategy for soil protection. From this, the conclusion was drawn that soil research should be integrated into comprehensive research areas, including social, economic, legislative, and cultural sciences, to manage soils as one of the main natural resources in Europe.

Key words: Soil protection, European strategy.

1. Introducción

En 2002 una comunicación de la CE al Consejo y al Parlamento Europeo, con el título "*Towards a Thematic Strategy for Soil Protection*" ("Hacia una estrategia temática para la protección del suelo") (1), fué desarrollado y ratificado por los 15 ministros del medio ambiente de la Unión Europea en 2002. El propósito de esta comunicación era de utilizar el compromiso político de la protección de los suelos como base, para lograr un enfoque más amplio y sistemático en el futuro.

Esta comunicación define los cinco más importantes funciones del suelo para sociedades humanas y el medio ambiente, como por ejemplo la producción de alimentos y de biomasa en general; la capacidad de guardar agua, la filtración y la transformación, el suelo como hábitat y acervo genético, y el suelo como medio ambiente físico y cultural para la humanidad, tanto como una fuente de materias primas.

Además, se definieron ocho peligros principales para el suelo, como por ejemplo la erosión, la disminución de materia orgánica, la contaminación (local o difuso) de los suelos, el sellado y la solidificación de los suelos, la disminución de la biodiversidad de los suelos, la salinización, tanto como inundaciones y corrimientos de tierras. también se constató que estos peligros no afectan toda Europa en igual medida, pero que hay indicios que los procesos de degradación van empeorando.

2. Marco operativo para la estrategia temática para la protección de los suelos

Para asegurar la protección de los suelos se creó un marco operativo, incluyendo cinco "*Technical Working Groups*" (grupos de trabajo técnicos, TWGs) con unos 400 participantes, en su mayor parte científicos de toda Europa, tratando el problema de la erosión de los suelos, la disminución de materia orgánica y de biodiversidad, tanto como la contaminación (local o difuso) de los suelos. Además, se instalaron TWGs para planteamientos de monitoreo y de investigación.

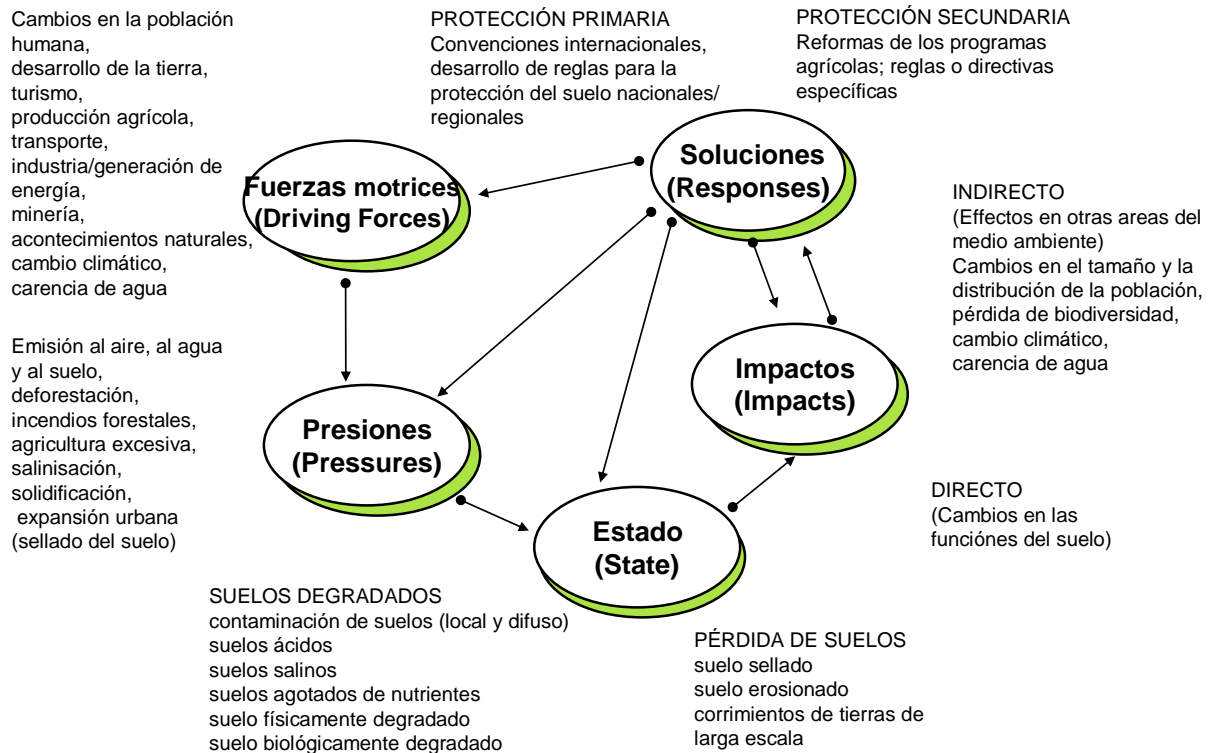
Cada uno de los cinco TWGs se reunió cuatro o cinco veces en diferentes lugares en Europa, y cada uno desarrolló un informe, que se puede leer en el sitio web: <http://europa.eu.int/comm/environment/soil/index.htm> o en la librería electrónica y el sitio de discusión sobre suelos "CIRCA".

En este contexto, nuestro interés principal es el resultado del grupo de trabajo técnico sobre investigación, lo que desarrolló nuevos conceptos para la investigación edafológica dentro de la estrategia temática para la protección del suelo.

3. Tareas para el TWG Research (grupo de trabajo técnico sobre investigación)

El *TWG Research* tuvo tres tareas: su tarea principal y específica, la investigación, y dos tareas adicionales, una acerca de problemas del sellado de suelos y otra acerca de planteamientos que tocan varias materias a la vez ("*cross-cutting issues*").

Fig. 1: El sistema "DPSIR" aplicado al suelo



Una tarea específica para el *TWG Research* fué de basar todos sus resultados en el sistema "DPSIR" (figura 1), distinguiendo entre fuerzas motrices (*driving forces*, D), que dan lugar a presiones (*pressures*, P), que llevan a un estado (*state*, S), originando impactos (*Impacts*, I), para los cuales se deben buscar medidas o soluciones (*responses*, R) (2). Por ejemplo, una "D" puede ser la demanda para más espacio para la producción industrial, la construcción de edificios, de medios de transporte y establecimientos de deporte y ocio, vertederos de basura y otros.

El "P" que resulta de esta fuerza motriz es la urbanización en un sentido amplio, lo que significa la construcción de nuevas fábricas, nuevos edificios, carreteras y calles, aparcamientos etc. El "S" creado por esta presión es un suelo sellado, o sea pérdidas considerables de áreas agrícolas y forestales. El "I" directo es la disminución de la producción de biomasa agrícola y forestal, la reducción de infiltración de aguas pluviales, menos biodiversidad *etc.*, con el "I" indirecto que los agricultores tienen que abandonar sus fincas, porque ya no hay terreno suficiente para la producción agrícola y forestal. Además, estos agricultores pueden trasladarse a otras zonas, causando problemas económicos y sociales allí. Otro "I" indirecto del sellado son las emisiones causadas por actividades en las superficies selladas, causando la polución del agua y del aire, y (en algunos casos) también la erosión causada por el escurrimiento de agua incontrolada sobre las superficies, lo que causa la sedimentación y polución de suelos y aguas. El "R" debe ser dirigido hacia la "D", si es posible (por ej., hacia la satisfacción de la demanda por nuevas estructuras urbanas, evitando el sellado de áreas agrícolas, reciclando sitios industriales abandonados, tratando de recuperar áreas contaminadas, para en ellas construir los edificios). Eso quiere decir que el "R" serían incentivos, medidas sociales o económicas o leyes para reducir la expansión descontrolada del área urbana. Por eso, el sistema "DPSIR" permite responder a cuestiones clave, comprendiendo sistemas complejos de suelos y del medio ambiente, como por ejemplo:

- ¿Cuál es la "D" detrás de un problema?
- ¿Cuáles son los "Ps" resultando de los "Ds"?
- ¿Cuál es el "S" creado por el "P"?
- ¿Cuáles son los "Is" resultando del "S"?

también permite a los "Rs" de cambiar las "Ds", para mejorar una situación o remediar un problema, desarrollando soluciones por la implementación de medidas operacionales.

Basado en este sistema, el *TWG Research* desarrolló nuevos conceptos de investigación científica, para abordar los siguientes temas específicos:

1. La identificación y la estructuración de la información existente.
2. La identificación de obstáculos que impiden que de los resultados existentes se utilicen eficazmente para desarrollar medidas y recomendaciones para la mejor distribución de informaciones.
3. La identificación de carencias de información, indicando el marco de tiempo en el que la información carente puede ser proporcionado (a corto, medio y largo plazo).

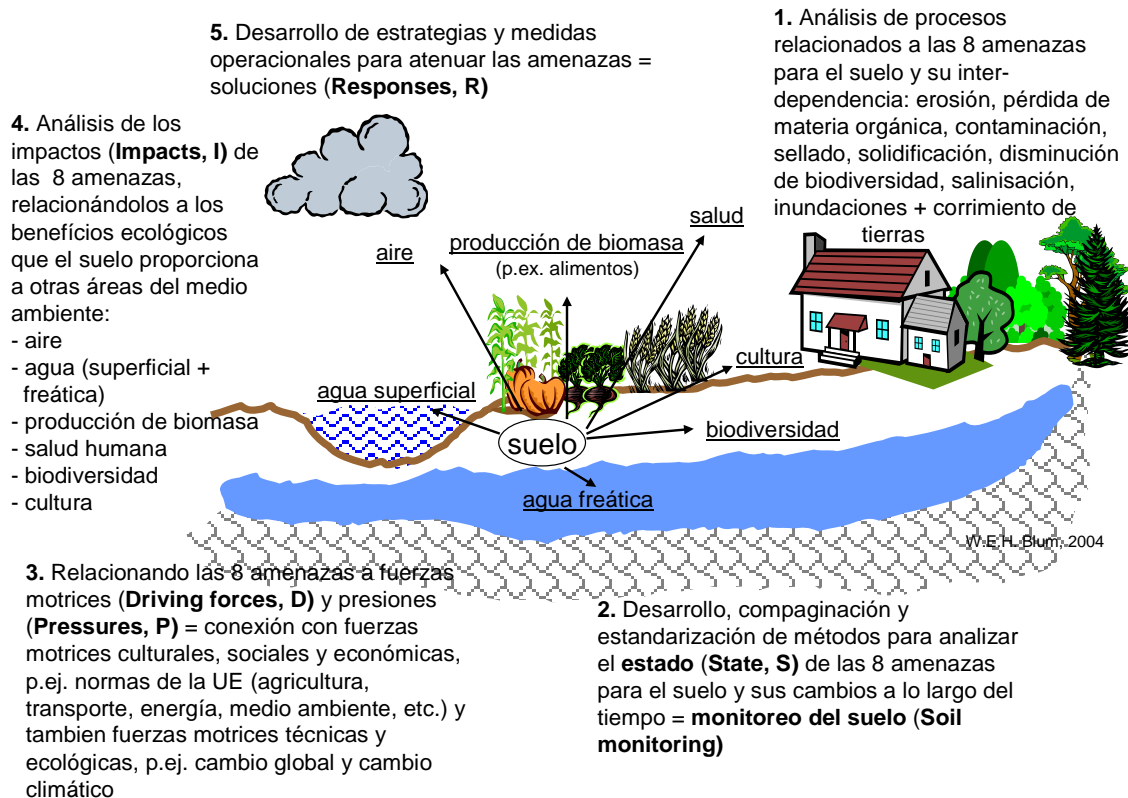


Fig. 2: Los 5 „research clusters“ más importantes

4. Áreas prioritarias de investigación para la protección de suelos y la gestión de los recursos naturales en Europa, basado en el sistema "DPSIR".

Esta tarea se alcanzó, desarrollando un concepto para la investigación integrada en ecología, basándose en los suelos (3).

Los cinco "research clusters" que se pueden ver detalladamente en fig. 2, muestran claramente que primero se deben analizar los procesos relacionados con las ocho amenazas para el suelo y su interdependencia; y, después, se deben desarrollar métodos compaginados y estandarizados para el análisis del estado de las ocho amenazas para el suelo y sus cambios a lo largo del tiempo (o sea "monitorización de suelos").

Basado en esto, las ocho amenazas pueden ser relacionadas a "Ds" y a "Ps", relacionándolos con fuerzas motrices culturales, sociales y económicas, como por ejemplo normas de la UE u otras (por ejemplo, refiriéndose a agricultura, transporte, energía y el medio ambiente), y también fuerzas motrices tecnológicas y ecológicas (por ejemplo el cambio global y el cambio climático). Basado en eso, un análisis de las influencias de las ocho amenazas puede ser conseguido, relacionándolas a los beneficios ecológicos que el suelo proporciona a otras áreas del medio ambiente, como por ejemplo el aire, el agua (superficial o freática), la producción de biomasa, la salud humana, la biodiversidad y la cultura. después

de reunir todos estos "*research clusters*", es posible de desarrollar estrategias y procesos operacionales para atenuar las amenazas. Eso significa que se pueden encontrar métodos para mejorar los problemas. Las propuestas de investigación detalladas fueron publicadas en el informe-resumen del "*TWG-Research*", en junio de 2004. (4)

5. Conclusiones y perspectivas

Con la definición de los cinco más importantes "*research clusters*" para la protección de los suelos, dentro de la estrategia temática para la protección del suelo de la UE, pueden distinguirse actividades de corto, medio y largo plazo. Además, proyectos de investigación basados en propuestas de investigación individuales pueden ser formulados, reuniendo ciencias diferentes.

Ahora bien, estos conceptos de investigación extensos deben ser clasificados en orden de urgencia, para que las instituciones de la UE (v. g., la Dirección General de Investigación u otros) puedan llevarlos a la práctica.

Además, conceptos extensos de investigación en el campo de la ciencia del suelo deben ser vinculados con conceptos para otras áreas, como por ejemplo sedimentos, agua, aire, biota, salud humana y otras. Esto puede formar la base para la gestión de los recursos naturales en Europa.

Palabras claves:

Estrategia Europea para la protección del suelo, Conceptos de investigación edafológica.

Referencias

- (1) European Commission COM(2002)179 final. 2002.
- (2) European Environment Agency. Environment in the European Union at the Turn of the Century. EEA, Copenhagen, Denmark, 1999.
- (3) Blum, W.E.H., Buesing, J, Montanarella, L., 2004: Research needs in support of the European thematic strategy for soil protection. *Trends in Analytical Chemistry* 23, 680-685.
- (4) Van-Camp, L., Bujarrabal, B., Gentile, A.R., Jones, R.J.A., Montanarella, L., Olazábal, C., Selvaradjou, S.K. (Eds.), 2004: Reports of the Technical Working Groups established under the Thematic Strategy for Soil Protection. Volume VI: Research, Sealing and Cross-cutting issues. EUR 21319 EN/6, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, P. 719-872.

CONTENIDO DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EN SUELOS DEL PARQUE RECREATIVO Y CULTURAL DESIERTO DE LOS LEONES

C. Castro Barrales¹, A. Trinidad Santos², L. I. Bauer² y R. Carrillo González^{2*}
Programa de Edafología, Colegio de Postgraduados Campus Montecillo Km 36,5 Carretera
México-Texcoco, C.P. 56230. Montecillo Mpio. de Texcoco, Edo. de Méx. e-mail:
trinidad@colpos.mx

Content of Potentially Toxic Elements in Soils of the National Recreative and Cultural Park Desierto de los Leones

ABSTRACT

The forests of the Desierto de los Leones National Recreative and Cultural Park have shown during the last two decades a severe forest decline symptom. It is believed that the exposition to the polluted air masses originated from Mexico City may contribute to this phenomenon since they reach directly to the Park. The purpose of this work was to determine the degree of soil pollution by the potentially toxic elements (PTE) on the Park. To achieve this purpose, soil samples from six sites were collected at the Park and four sites at the Volcano Tlaloc, which was considered a non-polluted area. A soil profile was performed, and a careful sampling was made by horizons, for its soil characterization. In each site four composed samples were taken in layers of 5 cm thick, up to 20 cm depth, from eight points radially located to the profile. The soil characterization for each site was performed, and the content of total and extractable PTE (Cd, Ni, Pb and Zn) were determined. The total PTE were analyzed by digestion with HNO₃ 4N for six hours, and the PTE extractables were determined with H₂SO₄ 0,05N y HCl 0,025N. The elements were quantified by a plasma spectrophotometer (ICP-OES, Varian). It was found that the total and extractable concentrations of the elements analyzed in samples from the Park were higher than those from the Volcano Tlaloc. The total Pb and Zn concentrations in the upper 10 cm depth of the soils were higher in the Park, as compared to the Volcano Tlaloc soils, in spite of high concentrations of total PTE in the Park. The analyzed elements concentrations did not exceed the values considered normal by the US-EPA, European Community and Canada. There was also a high correlation between Pb and Zn with the organic matter and the cationic exchange capacity, with a coefficient of determination greater than 90%.

Key word: *Forest decline, heavy metals, forests soils.*

INTRODUCCIÓN

La contaminación atmosférica en la Ciudad de México se incrementa paulatinamente, debido a los gases emitidos por la industria, vehículos de motor y otras fuentes. Estos gases llevan en suspensión sustancias contaminantes como CO₂, CO, NO_x, SO₂ y elementos potencialmente tóxicos (EPT), entre otros. Los vientos se encargan de distribuirlos, depositándolos en agua, vegetación y suelo de las zonas aledañas a la Ciudad de México en dirección a los vientos dominantes. El Parque Recreativo y Cultural Desierto de los Leones (PRCDL), localizado a 30 km al Suroeste del D.F., es una reserva que actualmente sufre graves daños por los vientos contaminados (López, 1993, Alvarado *et al.* 1993, Castro *et al.* 1995 y 1997). A fines de la década de los años 60, se empezó a observar que los patrones de mortalidad de coníferas en el PRCDL no correspondían a los agentes de destrucción ya conocidos (Vázquez, 1988). En los años 80's se detectaron daños en la vegetación, por el proceso denominado declinación forestal, que involucra un deterioro gradual de la condición y vigor de los árboles que finalmente los conduce a

la muerte (Ciesla, 1989). Los síntomas más comunes son: reducción del crecimiento, degeneración del sistema radical, presencia de clorosis en el follaje, reducción de las reservas fotosintéticas, mortalidad de brotes y ramas, e incremento de la incidencia de insectos y patógenos.

Con el fin de obtener información de los factores que más contribuyen a este fenómeno se han realizado en el Parque varias investigaciones con diferentes enfoques (López, 1993; Castro *et al.*, 1995; Watmough y Hutchinson, 1999).

Se ha comprobado que otros factores han tenido gran influencia sobre la pérdida de vitalidad del bosque como es el efecto de oxidantes e incendios forestales (Miller *et al.*, 2002; Alvarado-Rosales *et al.*, 2002; Fenn *et al.*, 2002). Los óxidos de nitrógeno pueden modificar las condiciones del suelo e incrementar la expresión de la toxicidad de algunos elementos. Se cree que hay acumulación de los elementos potencialmente tóxicos en el suelo, razón por la cual se planteó este trabajo, con el objetivo principal de generar información sobre la presencia de Cd, Ni, Pb y Zn en forma total y extraíble que pueden afectar el desarrollo de las masas forestales o contaminar otros medios.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para el presente trabajo se seleccionaron seis sitios de muestreo en el Parque Recreativo y Cultural Desierto de los Leones (PRCDL) y cuatro en el Volcán Tláloc (T). (Cuadro 1) La región testigo fue el Volcán Tláloc, que se encuentra fuera de los vientos contaminados. En cada uno de los sitios de ambas regiones se excavó un perfil y se muestreó por horizontes para determinar las características físicas y químicas del suelo y los contenidos de EPT. Alrededor del perfil a 20 m de distancia se tomaron cuatro muestras compuestas en las siguientes profundidades: 0-5, 5-10, 10-15 y 15-20 cm en ocho submuestras del sitio. En las muestras secadas y tamizadas con una malla de 2 mm se analizaron los EPT (Pb, Cd, Ni y Zn) totales y extraíbles. Los EPT totales se analizaron por digestión con HNO₃ 4N por 6 h, siguiendo el método propuesto por Bradford *et al.* (1975). Para la determinación de los EPT extraíbles se siguió el método de extracción ácida propuesto por Baker y Amacher (1982) (H₂SO₄ 0,05 N y HCl 0,025 N).

Para el análisis de los EPT en el tejido vegetal, se colectaron las hojas de último crecimiento de los árboles y se prepararon para su análisis. Se pesaron 500 mg de tejido vegetal molido, se mezcló con la solución binaria de HNO₃ y HClO₄, relación 2:1 para digerir la muestra vegetal (Westerman *et al.*, 1990). En la cuantificación de metales en las muestras de suelos y plantas los extractos se leyeron en un equipo de espectrofotometría de plasma (ICP-OES, *Varian*).

La interpretación de datos se llevó a cabo mediante el análisis de varianza del paquete Sistema de Análisis Estadístico. Se observaron las diferencias de los EPT entre regiones (R), sitios (S), profundidades (P) y las interacciones región por profundidad (R*P) y sitio por profundidad (S*P). Se realizó una prueba de comparación de medias de Tukey ($\alpha=0,05$) y se determinó el coeficiente de correlación de Pearson para el pH, M.O. y CIC con las concentraciones totales y extraíbles de los EPT (*SAS Institute*, 1990).

Cuadro 1. Datos registrados en campo que describen las características de los sitios muestreados en el Parque Recreativo y Cultural Desierto de los Leones (PRCDL) y en el Volcán Tláloc (T), Estado de México.

Región	Sitio	Coordenadas		Altitud (m)	Exposición	Pendiente (%)	Suelo	Vegetación
		Latitud	Longitud					
PRCDL	CB	19°18'45''	99°19'36''	3160	Noreste	30	Andisol	<i>Abies</i>
"	HC	19°16'58''	99°19'33''	3640	Este	60	Inceptisol	<i>Abies</i>
"	RT	19°16'15''	99°19'74''	3530	Este	50	Andisol	<i>Abies</i>
"	CSM	19°16'	99°19'	3757	Noroeste	35	Inceptisol	<i>Pinus</i>
"	CC	19°16'55''	99°18'42''	3463	Oeste	45	Inceptisol	<i>Abies</i>
"	C	19°18'08''	99°18'28''	3203	Oeste	50	Inceptisol	<i>Abies</i>
T	T 1	19°24'95''	98°44'41''	3720	Noroeste	9	Inceptisol	<i>Pinus</i>
"	T 2	19°25'85''	98°44'82''	3465	Sureste	16	Inceptisol	<i>Abies</i>

“	T 3	19°27'67”	98°44'73”	3300	Noroeste	48	Inceptisol	<i>Abies</i>
“	T 4	19°27'27”	98°46'65”	3100	Noroeste	60	Andisol	<i>Encino</i>

CB = Cruz Blanca, HC = Hongos y Caballete, RT = Rinconada del tronconal, CSM = Cerro de San Miguel, CC = Cruz de Coloxtitlas, C = Cementerio. T 1,2,3,4 = Sitios Tláloc.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En general, los suelos del Parque Recreativo y Cultural Desierto de los Leones son más ácidos, con mayor contenido de materia orgánica, más ricos en fósforo, mayor capacidad de intercambio de cationes y más ligeros que los suelos del Volcán Tláloc (Cuadro 2).

Cuadro 2. Características físicas y químicas del horizonte A de los perfiles del suelo del Parque Recreativo y Cultural Desierto de los Leones (PRCDL) y del Volcán Tláloc (T) del Estado de México.

Región	Sitio	PH	MO	Nt	P	CIC	Textura	ρ_A	ρ_R
		(1:2)	----- % -----		mg kg ⁻¹	cmol _c kg ⁻¹		----- g cm ³ -----	
Desierto de los Leones (PRCDL)	CB	5,40	11,9	0,70	7,8	36,70	Franco	0,67	1,68
	HC	4,75	6,42	0,32	2,79	22,30	F. arenoso	0,76	1,77
	RT	4,90	13,7	0,68	2,91	31,70	Franco	0,74	1,92
	CSM	4,85	10,9	0,54	3,29	21,60	Franco	0,91	2,35
	CC	5,30	10,3	0,51	1,09	23,70	Franco	0,81	2,17
	C	5,95	15,9	0,80	3,98	39,70	F. arenoso	0,83	2,17
	Media	5,19	11,52	0,59	3,64	29,28	-----	0,78	2,01
Volcán Tláloc (T)	T1	5,40	5,71	0,28	1,17	20,70	F. arenoso	0,94	2,31
	T2	5,85	2,38	0,12	2,57	21,00	Franco	1,11	2,40
	T3	5,75	4,86	0,24	4,31	30,40	F. arcilloso	0,94	2,31
	T4	5,65	4,29	0,21	-	28,30	F. arcilloso	0,92	2,39
		Media	5,66	4,31	0,21	2,68	25,10	-----	0,97

CB = Cruz Blanca, HC = Hongos y Caballete, RT = Rinconada del tronconal, CSM = Cerro de San Miguel, CC = Cruz de Coloxtitlas, C = Cementerio, T1, 2, 3, 4 = Sitios Tláloc, MO = materia orgánica, Nt = nitrógeno total, P = fósforo, CIC = capacidad de intercambio catiónico, ρ_A = densidad aparente, ρ_R = densidad real, F. arenoso = Franco arenoso, F. arcilloso = Franco arcilloso.

En el Cuadro 3, se presenta la información sobre el contenido de EPT totales y extraíbles de cada uno de los sitios de las dos regiones. Se observa que la concentración de los EPT totales y extraíbles son mayores en el Parque que en el Tláloc, lo cual confirma, que efectivamente hay una acumulación de los EPT en esta región por efecto de los vientos contaminados del D.F. Sin embargo, la concentración de Pb extraíble fue mayor en el Volcán Tláloc (0,27 mg kg⁻¹) que en el Parque (0,18 mg kg⁻¹), a pesar de que la concentración de Pb total fue mayor en el Parque que en Volcán Tláloc. Fenn *et al.* (2002) encontraron concentraciones altas de Pb total en el Parque que fue claramente mayor que en el sitio testigo de San Juan Tetla, Puebla. Las concentraciones de los EPT totales y extraíbles en este trabajo, son menores a los valores críticos establecidos por Visser (1993) y US-EPA (1983). En los sitios con mayor declinación forestal, el Cd y Ni aumentan en su concentración con la profundidad del perfil del suelo y el Pb y Zn disminuye. Las concentraciones de Pb y Zn en las primeras capas del suelo son elevadas en el Parque Recreativo (177,6 mg kg⁻¹ para Pb y 508,0 mg kg⁻¹ para el Zn). En el volcán Tláloc la concentración de Cd aumenta del sitio más alto al sitio más bajo, y también aumenta con la

profundidad del suelo; posiblemente en este caso particular haya liberación natural de este elemento por la presencia de algún material geológico en el área, que permite esta acumulación.

En el tejido vegetal de los árboles de pino y oyamel, se encontraron bajas concentraciones de los EPT. Las concentraciones de Pb y Ni fueron menores de 1,0 mg kg⁻¹ y la concentración de Cd fue menor de 0,25 mg kg⁻¹. La concentración de Zn varió de 69,0 a 123,0 mg kg⁻¹ en base a peso seco.

Cuadro 3. Concentraciones medias de EPT totales y extraíbles (Ext.) en muestras de suelo de cada sitio, en el Parque Recreativo y Cultural Desierto de los Leones (PRCDL) y el Volcán Tláloc (T), Estado de México.

Región	Sitio	mg kg ⁻¹							
		Cd		Ni		Pb		Zn	
		Total	Ext.	Total	Ext.	Total	Ext.	Total	Ext.
Parque Recreativo y Cultural Desierto de los Leones (PRCDL)	CB	2,44	0,14	25,29	0,15	39,45	0,14	187,42	14,13
	HC	2,80	0,07	24,14	0,46	13,53	0,29	176,68	30,13
	RT	1,89	0,05	21,99	0,33	49,31	0,34	183,00	29,12
	CSM	2,73	0,10	24,48	0,64	59,73	Tz	203,74	33,65
	CC	2,55	0,14	32,61	0,55	57,65	0,21	231,45	30,36
	C	3,09	0,16	25,13	Tz	30,54	0,13	211,45	1915
	Media	2,58	0,11	25,60	0,35	41,70	0,18	198,95	2609
Volcán Tláloc (T)	T1	1,42	Tz	8,12	0,19	17,68	0,28	65,50	23,12
	T2	1,54	0,40	8,97	0,41	17,29	0,30	71,37	7,15
	T3	1,65	Tz	10,89	0,04	10,06	0,26	55,29	6,46
	T4	2,85	Tz	22,01	0,08	10,03	0,26	58,94	6,02
	Media	1,86	0,10	12,49	0,18	13,76	0,27	62,77	10,68

CB = Cruz Blanca, HC = Hongos y Caballete, RT = Rinconada del tronconal, CSM = Cerro de San Miguel, CC = Cruz de Coloxtitlas, C = Cementerio, T 1, 2, 3 y 4= Sitios Tláloc, Ext.= Extraíble

CONCLUSIONES

Se concluye que efectivamente hay acumulación de elementos potencialmente tóxicos en el Parque Recreativo y Cultural Desierto de los Leones. Las concentraciones de estos elementos en formas extraíbles fueron bajas o trazas, tanto en el Parque Recreativo como en el Volcán Tláloc. A mayor contenido de materia orgánica y mayor capacidad de intercambio de cationes los valores de elementos potencialmente tóxicos extraíbles disminuyeron en los suelos del Parque.

Las concentraciones de EPT en las hojas de pino y oyamel fueron menores que señala una baja acumulación de estos elementos en el tejido vegetal.

BIBLIOGRAFÍA

- Alvarado D., L. I. de Bauer, y J. Guido A. 1993. Decline of sacred fir (*Abies religiosa*) in forest park south of México City. *Environmental Pollution* 80: 115-121.
- Alvarado-Rosales, D. and T. Hernández-Tejeda. 2002. Decline of Sacred Fir in the Desierto de los Leones National Park. Pp. 243-260. *In: Fenn, M.E., L.I. de Bauer and T. Hernández-Tejeda (eds.). Urban Air Pollution and Forests. Resources and Risk in the Mexico City Air Basin.* Springer-Verlag New York, Inc.
- Baker, D. E and M. C. Amacher. 1982. Doble-acid extraction. *Methods of Soil Analysis. Agronomy 9 Part 2*, ASA, Inc, Madison, Wisconsin USA. pp.334.

- Bradford G. R., A. L. Page, J. L. Lund y W. Olmstead. 1975. Trace element concentration of sewage treatment plant effluents and sludge: Their interactions with soil and uptake by plants. *J. Environ. Qual* 4:123-127.
- Castro S. J. M., V. González K. y T. Hernández T. 1995. Metales pesados en los suelos del Desierto de los Leones, Distrito Federal. *Ciencia Forestal en México*. 20 (77): 101-112.
- Castro S. J. M., V. González K. y T. Hernández T. 1997. Contenido de metales pesados en algunos suelos y vegetación del Desierto de los Leones. *Ciencia Forestal en México*. 22 (82):109-127.
- Ciesla, W. M. 1989. Aerial photos for assessment on forest decline. A multinational overview. *J. Forest.* 87 (2): 37-41.
- Fenn, M.E., J.M. Castro-Servin, T. Hernández-Tejeda, N. Krage, C. Goodson y T. Meixner. 2002. Heavy Metals in Forest Soils, Vegetation, and Drainage Waters in the Basin of Mexico. Pp. 194-221. En: Fenn, M.E., L.I. de Bauer y T. Hernández-Tejeda (eds.). *Urban Air Pollution and Forests. Resources and Risk in the Mexico City Air Basin*. Springer-Verlag New York, Inc.
- Fenn, M.E., L.I. de Bauer, K. Sëller, A. Quevedo, C. Rodríguez y T. Hernández-Tejeda. 2002. Nitrogen and Sulfur Deposition in the Mexico City Air Basin: Impact on Forest Nutrient Status and Nitrate Levels in Drainage Waters. Pp. 298-319. *In: Fenn, M.E., L.I. de Bauer and T. Hernández-Tejeda (eds.). Urban Air Pollution and Forests. Resources and Risk in the Mexico City Air Basin*. Springer-Verlag New York, Inc.
- López L. M. A. 1993. Evaluación nutrimental de *Abies religiosa* en el Desierto de los Leones, D. F. Tesis de Maestría. Colegio de Postgraduados. Montecillos, México. pp. 13-16.
- Miller, P.R., L.I. de Bauer y T. Hernández-Tejeda. 2002. Oxidant Exposure and Effects on Pines in Forests in the México City and Los Angeles, California, Air Basins. Pp. 225-242. En: Fenn, M.E., L.I. de Bauer and T. Hernández-Tejeda (eds.). *Urban Air Pollution and Forests. Resources and Risk in the Mexico City Air Basin*. Springer-Verlag New York, Inc.
- SAS Institute, 1990. SAS user's guide: Statistics. Version 6 ed. SAS Institute. Cary, NC.
- US-EPA. 1983. Land application of municipal sludges, US. Environmental Protection Agency Process Design Manual, EPA, Washington, DC.
- Vázquez S. J. A. 1988. Los tratamientos silvícolas del Desierto de los Leones. Sus fundamentos. Comisión para el Desarrollo Rural (COCODER), Departamento del D. F. pp. 7-32.
- Visser, F. 1993. Contaminated land polices in some industrialized countries. The Hague. January, 2° edition. pp. 5-19, 4-35, 50-52, 62-63, 128-130.
- Watmough, S.A. y Hutchinson, T. C. 1999. Change in the dendrochemistry of sacred fir close to Mexico City over the past 100 years. *Environ. Poll.* 104: 79-88.
- Westerman, R.L., J.V. Baird, N.W. Christensen, P.E. Fixen and D.A. Whitney. 1990. Soil testing and plant analysis. No 3. SSSA Book Series. Wisconsin. USA.

CALIDAD DEL SUELO EN UNA TOPOSECUENCIA AFECTADA POR DEFORESTACIÓN EN ATÉCUARO (MICHOACÁN, MÉXICO)

Sara Covaleda¹, Juan F. Gallardo¹ C. Prat² y Jorge D. Etchevers³

¹Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Aptado. 257, Salamanca 37071 (España). jgallard@usal.es. ²I.R.D./CENAPROS, Morelia 58090 (Michoacán, Mexico). ³Colegio de Postgraduado de Montecillo, Texcoco 56230 (Mexico). jetchev@colpos.mx.

Soil Quality along a toposequence affected by deforestation in Atécuaro (Michoacán, México)

Abstract.-

Illegal pine-timber extraction provokes a progressive loss of vegetal cover and an increment of the risk of erosion; the consequence is a devaluation of soil quality. Along a forest topo-sequence over volcanic soils, several soil indicators related with the limitant factors of the system and soil functions were evaluated. COS, CEC, PSB, macroscopic organic matter, bulk density and soil hardness showed worse values in the more degraded points. Other properties, however (C/N, phosphate retention, NaF pH) were constant in all cases.

Key words: Forest soils, Deforestation, Soil functions, Soil-quality indicators, Mexico.

Palabras clave: Suelos forestales, Deforestación, Funciones del suelo, Indicadores de calidad del suelo, México.

INTRODUCCIÓN

El ser humano ha modificado la condición natural de los suelos para obtener productos más apreciados y en mayor cantidad; adicionalmente prácticas de manejo inadecuadas heredadas de generación en generación han contribuido a su degradación. La microcuenca de Atécuaro (Michoacán) es un ejemplo típico de lo anterior; el abandono de tierras de cultivo y la creciente extracción clandestina de madera han provocado una disminución de la cobertura vegetal y un aumento de la superficie del suelo afectada por fenómenos erosivos.

La “calidad del suelo” ha sido definida como “la capacidad que tiene éste para funcionar adecuadamente dentro de un ecosistema”, es decir, proporcionar ciertos servicios a las plantas, los animales y el ambiente, de acuerdo a su uso específico o multifuncional (Doran y Parkin, 1994; Karlen *et al.*, 1997). Cada función del suelo es el resultado de la interacción de las propiedades físicas, químicas y biológicas, las cuales son susceptibles de ser empleadas como indicadores de calidad siempre que se puedan medir cualitativa o cuantitativamente y sean capaces de darnos una idea sobre qué tan adecuadamente funciona el suelo (S.Q.I., 1996). Doran *et al.* (1996) propusieron algunas condiciones que deben cumplir los indicadores de calidad de suelos; éstos deben describir los procesos de los ecosistemas, integrar propiedades y procesos físicos, químicos y biológicos del suelo ser accesibles a diferentes usuarios y aplicables en condiciones de campo variadas, ser sensibles a cambios de manejo y clima y, cuando sea posible, provenir de bases de datos existentes. En cuanto a las funciones del suelo se han identificado las siguientes (Singer y Ewing, 2000): 1) productividad y biodiversidad; 2) regulación de flujos de agua; 3) filtración y amortiguamiento; 4) ciclo de nutrientes; y 5) soporte estructural y resistencia a la degradación. El *Soil Quality Institute (USA)* clasifica los indicadores de calidad edáfica como (S.Q.I., 1996): a) visuales, b) físicos, c) químicos y d) biológicos. Para evaluar la calidad edáfica de una forma holística conviene emplear indicadores de todos los tipos.

Por otra parte, en los últimos años se han propuesto varios marcos metodológicos para evaluar la sostenibilidad de los ecosistemas. Masera *et al.* (1999) generaron el marco MESMIS (Manejo de Recursos Naturales incorporando Indicadores de Sustentabilidad), en el que se define un conjunto de atributos generales empleando una perspectiva sistémica. La novedad de este marco es que no se trabaja con una lista predeterminada de indicadores, sino que propone que aquellos seleccionados (incluyendo los edáficos) deben dar información tanto sobre los atributos de sostenibilidad como de los puntos críticos del sistema. Esto es, los indicadores se derivan de cada estudio en concreto y para cada sistema en particular, lo cual es una innovación importante respecto al enfoque tradicional.

El objetivo de este trabajo fue evaluar la calidad edáfica a lo largo de una toposecuencia sobre una zona forestal sometida a continua extracción de madera en la microcuenca de Atécuaro (Michoacán,

México); con ese fin se estudiarán una serie de indicadores capaces de conjugar en su conjunto las dos visiones expuestas, es decir, los puntos críticos identificados en el sistema y la salud de las funciones del suelo.

MATERIAL Y MÉTODOS

Área de estudio

La microcuenca de Atécuaro se sitúa al Sur de la cuenca de Cuitzeo, en el Estado de Michoacán (19°33'05" y 19°37'08" N y 101°09'00" y 101°15'07" W). Concretamente se seleccionaron siete puntos a lo largo de una toposecuencia en la parte SE de la microcuenca, que es la más degradada como consecuencia de la extracción de madera clandestina. La temperatura media anual es de 16,5 °C y la precipitación media anual es de 834 mm a⁻¹, concentrándose entre Junio y Septiembre. Los suelos que predominan en la microcuenca son los *Andosoles húmicos* y *Acrisoles órticos*.

Selección de indicadores de calidad edáfica

Puntos críticos del sistema.-De acuerdo al proceso de selección de indicadores propuesto por Masera *et al.* (1999) éstos deben estar relacionados con un conjunto básico de atributos de sostenibilidad. Los atributos que están estrechamente relacionados con la calidad edáfica serían la productividad, estabilidad y resiliencia. En el caso de la toposecuencia muestreada en la microcuenca de Atécuaro los puntos críticos que podrían afectar al sistema se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Indicadores de calidad del suelo en función de los atributos de sostenibilidad del sistema

Punto crítico	Indicador	Método de medida
Productividad		
Extracción de madera	Nivel de deforestación	Visual <i>in situ</i> ^a Densidad del arbolado en cada punto
Baja disponibilidad de P del suelo	pH NaF, pH H ₂ O, pH KCl, retención de fosfatos	Métodos descritos por van Reewijk (1999)
Estabilidad y residencia		
Riesgo de erosión por pérdida de cobertura vegetal	Presencia de áreas deforestadas, vías de saca, zonas de erosión.	Visual <i>in situ</i> ^b

- a. 1: Nula o escasa (algunos tocones, sin ramas en el suelo); 2: Media (tocones y ramas en el suelo, algunas áreas taladas); y 3: Alta (tocones y ramas en el suelo, troncos partidos, muchas áreas taladas y pérdida del aspecto natural del bosque)
- b. 1: Deforestación nula o escasa, ausencia de vías de saca o zonas con signos de erosión; 2: Deforestación media, presencia de vías de saca y/o zonas de erosión de forma escasa; y 3: Deforestación alta, presencia de vías de saca y/o áreas erosionadas abundantes

Funciones del suelo.- Con el fin de conseguir información acerca de la salud de todas las funciones del suelo se seleccionaron una serie de indicadores propuestos previamente por otros autores, como Larson y Pierce (1994), Doran *et al.* (1996), Karlen *et al.* (2001); Astier *et al.* (2002) y Moffat (2003). Además, aunque no hayan sido empleados de forma común como indicadores de calidad se estudiará la saturación de bases (PSB) y la materia orgánica macroscópica (MOM) por su estrecha relación con las funciones del suelo. Estos indicadores permiten complementar la visión propuesta por Masera *et al.* (1999). La lista de indicadores seleccionados se presenta en la Tabla 2.

Muestreo de suelos y datos de campo

Siguiendo un camino habitual de saca de madera se establecieron parcelas circulares de 20 m de diámetro a lo largo de una toposecuencia y distanciadas entre sí aproximadamente 1 km (Tabla 3). En cada parcela se tomaron dos muestras compuestas de suelo (de cinco submuestras) a la profundidad de 0-10 cm. Además, se determinó la densidad aparente (Da), la profundidad de la hojarasca (horizonte O), la resistencia a la penetración y la pendiente. Se anotó el número de árboles del género *Pinus* y especies latifoliadas (encinos). El nivel de deforestación y el riesgo de erosión se estimaron visualmente. Por último, se ubicó geográficamente cada parcela y se anotó su altitud con un *GPS*.

Análisis de las muestras

Los análisis efectuados a las muestras de suelo fueron: C orgánico (COS) por combustión seca (TOCA); N total (Nt) semimicro Kjeldahl; P extraíble Bray 1; CIC y bases intercambiables por el método del acetato de amonio 1 N pH 7,0 y la respiración del suelo según Isermeyer (1952) en Alef (1995). Los análisis relacionados con la retención aniónica fueron (van Reewijk, 1999): pH en H₂O (1:2,5), en KCl (1:2,5) y en NaF (1:50) y retención de fosfatos.

Análisis estadístico

Se llevó a cabo un análisis de componentes principales (ACP) con el fin de conocer los puntos que presentan características más próximas entre sí.

Tabla 2. Indicadores de calidad del suelo en relación a las funciones del suelo y tipo de indicador.

Funciones del suelo	Indicadores		
	Químicos	Físicos	Biológicos
Biodiversidad y productividad	COS, C/N, pH en H ₂ O, P Bray y PSB ^a		MOM, profundidad del horizonte O.
Regulación de flujos de agua	COS	Da.	
Filtración y amortiguamiento			Profundidad del horizonte O, respiración del suelo.
Ciclo de nutrimentos	pH, COS, C/N, P Bray, PSB y CIC ²		Profundidad del horizonte O, respiración del suelo, MOM.
Soporte estructural y resistencia a la degradación	COS	Da, resistencia a la penetración.	Profundidad del horizonte O.

COS: C orgánico del suelo; PSB: Porcentaje de saturación de bases; CIC: Capacidad de intercambio catiónico; Da: Densidad aparente

Tabla 3. Características de las parcelas muestreadas

Puntos	Pendiente (%)	Altitud (m)	Vegetación		Tipo de suelo (WRB)	Actividad Antropozoogena
			Pináceas (%)	Encinos (%)		
P1	90	2603	8	92	Andosol	Punto más alejado de Atécuaro
P2	33	2570	14	86	Andosol	Actividad antropozoogena moderada
P3	41	2543	45	95	Andosol	Proximidad a una vaguada
P4	16	2496	20	80	Andosol	Actividad antropozoogena moderada
P5	14	2411	31	69	Andosol	Intensa actividad antropozoogena
P6	29	2370	3	97	Andosol	Zona que sufrió un incendio en 2001
P7	12	2320	13	87	Andosol	Zona cercana al pueblo de Atécuaro

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados se muestran en la Tabla 4. Varios de los indicadores estudiados (COS, PSB y CIC) siguen una tendencia similar a lo largo de la toposecuencia, aumentando desde el P1 hasta el P3 o P4 donde encuentran los máximos, para luego caer a continuación. En P5 toman valores muy bajos (o mínimos) pero se recuperan en los puntos siguientes. La MOM tiene valores más altos en los cuatro primeros puntos, lo cual contrasta con los datos de los puntos finales (del P5 al P7). La relación C/N es bastante similar en todos los puntos, como también la retención de fosfatos (salvo en P4 donde baja un poco), el P asimilable y el pH en NaF (baja sólo en P3). Estos parámetros, relacionados con la presencia de Al y Fe activos (Gallardo y González, 1983), señalan la existencia de una limitación para la vegetación, debido al escaso P disponible para las plantas. La resistencia a la penetración y Da son más favorables en la primera parte de la toposecuencia, observándose el mínimo en el P4; pero a partir del P5 adquieren valores más altos, salvo en el P6, tal vez por el hecho de que, tras el incendio, la zona fue vallada y quedó restringido el acceso disminuyendo la compactación provocada por la actividad antropozoogena.

El ACP efectuado (Figura 1) muestra que, en relación con las variables consideradas P1, P2 y P4, están próximos entre sí, al igual que P6 y P7. El P5, que presenta las peores características edáficas, está alejado del resto ocupando él solo un cuadrante. El P3 ocupa el cuadrante restante, sin que se pueda encontrar la causa en este avance.

Puntos críticos del sistema

Extracción de madera.- Las densidades de arbolado encontradas van desde los 2101 pies ha⁻¹ de P4 a los 800 pies ha⁻¹ en P1. En relación con el uso actual del suelo de la microcuenca de Atécuaro (S.D.F.A., 1994), los puntos P2, P3 y P5 se localizan en una zona de bosque de pino-encino. Sin embargo, actualmente las densidades de especies del género *Pinus* son 6,2, 20,4 y 2,3 veces menores, respectivamente, que la densidad de encinos en estos puntos, lo que apunta una tendencia hacia un bosque de encino-pino, como consecuencia de la extracción de pináceas para el comercio local de madera. El grado de deforestación estimado visualmente indica que el punto más alejado (P1) es el que ha sufrido menos la extracción clandestina de madera. A partir del P2 los signos de esta actividad son evidentes a lo largo de la toposecuencia.

Tabla 4: Medias de los parámetros seleccionados a lo largo de la toposecuencia

Indicadores	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	Media	Ds
pH (1:2.5) H ₂ O	5,9	5,7	6,1	5,6	5,4	5,6	6,2	5,8	0,3
pH (1:2.5) KCl	5,0	4,8	5,2	4,9	4,6	4,8	5,2	4,9	0,2
pH (1:50) NaF	10,8	11,1	9,8	10,9	11,0	11,0	11,0	10,8	0,4
COS (mg/g)	92,9	133,8	155,0	160,0	64,3	72,2	95,1	110	39
Profundidad Horizonte O (cm)	5,0	5,5	2,5	5,0	5,5	1,0	3,8	4,0	1,7
C/N	21,4	22,5	22,0	24,6	25,7	22,6	20,8	23	1,7
CIC (cmol/kg)	40,3	46,8	63,6	52,9	23,9	30,0	37,1	42,1	14
PSB (%)	46,5	38,5	85,4	52,3	18,3	30,5	54,7	46,6	21
P Bray (mg/kg)	t	t	t	t	t	t	t	t	*
Densidad aparente (g/cm ³)	0,78	0,75	0,78	0,48	1,08	0,86	1,48	0,9	0,32
Respiración (mgCO ₂ /gsuelo y día)	0,40	0,62	0,53	0,55	0,43	0,22	0,20	0,37	0,2
Resistencia a la penetración (KPa)	528	822	616	530	1479	757	1301	862	381
Retención de fosfatos (%)	98,5	99,0	94,6	76,8	94,2	92,2	98,7	93,4	7,8
MOM (Mg/ha)	64,8	93,8	114	53,8	17,9	26,2	16,1	55,2	38
Densidad arbolado (pies/ha)	800	923	1369	2101	828	987	1432	1206	468
Densidad encinos (pies/ha)	700	796	1305	1687	573	955	1241	1037	394
Densidad pinos (pies/ha)	64	127	64	414	255	32	191	164	136
Grado de deforestación	1	2	2	2	3	2	3	2,3	0,7
Riesgo de erosión	1	2	2	2	3	3	3	2,4	0,7

Riesgo de erosión.- El riesgo de erosión está muy relacionado con el mantenimiento de la cobertura vegetal. Las zonas de bosque denso presentan una erosión mínima, mientras que las zonas de cultivo y pastizales concentran las mayores áreas erosionadas. La extracción clandestina de madera disminuye paulatinamente la cobertura vegetal y provoca la apertura de trochas de manera no controlada y constituye, por tanto, un fuerte impacto ambiental. El área menos degradada es, de nuevo, la más alejada de las zonas habitadas aunque la presencia de áreas deforestadas y consecuente apertura de vías de saca, señalan el riesgo de erosión presente en toda la zona.

Baja disponibilidad de P del suelo.- El rango de pH en H₂O va de 5,4 a 6,2. El pH en KCl, por su parte, varía entre 4,4 y 5,2. Estos valores indican que se trata de suelos con presencia de alofanos y ricos en humus en su mayoría, según Nanzoy *et al.* (1993a). La capacidad de absorción aniónica se refleja en los resultados de pH en NaF, que presenta un mínimo de 9,8 en P3; en el resto de los puntos los valores están entorno a 11,0. La retención de fosfatos se eleva hasta el 99 % en P1 y P2; tan sólo baja del 90 % en P4, lo que significa que la disponibilidad de P está muy limitada para las plantas (trazas de P asimilable). La responsable de estos valores es la acumulación de Al y Fe activos que es una de las características más importantes de los suelos ándicos.

Funciones del suelo

Biodiversidad y productividad.- El pH en H₂O presenta valores ácidos, aunque sólo en P5 (5,4) baja de 5,5. En P5 se obtiene el mínimo valor de PSB (18,3 %). La relación C/N media es bastante alta (23), lo que indica una mineralización lenta de la MOS, tal como pone de manifiesto la presencia de un

horizonte *O* en todos los puntos, con una profundidad de alrededor de 4 cm, salvo en el P6 (zona quemada en el año 2001) que tiene tan sólo 1 cm. La MOM alcanza valores altos principalmente en P1 (64,8 Mg ha⁻¹), P2 (93,8 Mg ha⁻¹), P3 (114 Mg ha⁻¹) y P4 (53,8 Mg ha⁻¹). Los más altos contenidos de COS encontrados fueron P2 (134 mg g⁻¹), P3 (155 mg g⁻¹) y P4 (160 mg g⁻¹) lo que hace pensar que existe en ellos un adecuado suministro de energía y nutrientes a la microbiología y a las plantas.

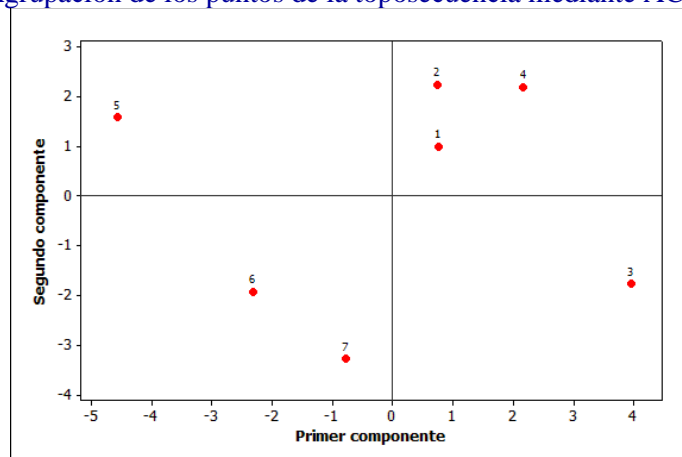
Regulación de flujos de agua.- La Da fue inferior a 0,9 g cm⁻³ (denota las características ándicas de los suelos) en la mayoría de los puntos, salvo en P5 (1,08 g cm⁻³) y P7 (1,48 g cm⁻³); el dato más bajo encontrado fue en P4 (0,48 g cm⁻³). La Da informa sobre la compactación edáfica y sobre la circulación del agua, en el sentido que valores bajos ocasionan propiedades edáficas más favorables. La MOS es también capaz de retener humedad *per se* y, de igual forma, a mayor cantidad de MOS más eficiente será la retención de humedad.

Filtración y poder de amortiguación.- La emisión de CO₂ del suelo (respiración) dio un valor medio de 0,37 mg CO₂ g⁻¹ suelo d⁻¹, siendo P2 y P7 (0,62 y 0,20 mg CO₂ g⁻¹ suelo d⁻¹) el punto con mayor y con menor actividad. La presencia de horizonte *O* indica que la velocidad de mineralización se encuentra ralentizada. A la vez, el horizonte *O* frena el impacto de la lluvia, pudiendo favorecer la entrada de agua gradualmente al horizonte húmico y disminuyendo las pérdidas por escorrentía.

Ciclo de nutrientes.- La CIC media fue 42,1 cmol_c kg⁻¹, disminuyendo a 23,9 cmol_c kg⁻¹ en P5, tal vez por la mayor actividad desforestadora en el área. La apertura de vías de saca de forma indiscriminada provoca compactación y remoción del horizonte *O*, lo cual impide la incorporación de nutrientes al suelo, incidiendo negativamente ambas causas sobre el ciclo nutricional. El PSB sólo superó el 50 % en P3 (85,4 %), P4 (52,3 %) y P7 (54,7 %) y el P extraíble Bray, como ya se ha indicado, se encuentra a niveles de trazas en todos los casos. Los aportes al compartimento de MOS proceden del material residual (no mineralizado) del horizonte *O* más los residuos de raíces (vía subterránea) de las plantas. Posteriormente, los nutrientes se liberan lentamente (dada la alta razón C/N) por los microorganismos edáficos responsables de la transformación de las formas orgánicas a formas minerales (asimilables para las plantas).

Soporte estructural y resistencia a la degradación física.- En toda el área de estudio, el suelo se encuentra protegido contra la degradación erosiva por la capa continua de hojarasca y por los relativos altos contenidos de MOS que contribuyen a la formación y estructuración de agregados. La resistencia a la penetración, relacionada con la facilidad de enraizamiento y el grado de compactación, tuvo un valor medio de 884 kPa, siendo P5 el punto más compactado y, por ello, más resistente a la penetración (1479 kPa); también el P7 (1301 kPa) presentó una alta resistencia. Considerando que, según Collazo (2004), el umbral de 2000 kPa supone una restricción severa para desarrollo radicular, se observa que en ningún caso se alcanza dicho umbral.

Figura 1. Agrupación de los puntos de la toposecuencia mediante ACP



CONCLUSIONES

Algunos de los indicadores estudiados (COS, PSB, CIC, MOM, Da y resistencia a la penetración) establecieron diferencias a lo largo de la toposecuencia. Sin embargo, otras propiedades (C/N, retención de fosfatos, P extraíble Bray y pH en NaF) mantuvieron valores más o menos constantes en todos los puntos, lo que indica la existencia de características inherentes comunes a los suelos del área.

Los primeros puntos de la toposecuencia y, a su vez, los más alejados del pueblo de Atécuaro, son los que presentan un suelo con mejor salud siendo su nivel de deforestación poco acusado todavía. En los puntos más bajos, la extracción selectiva de madera hacia el género *Pinus* es más acusada lo que ha provocado una devaluación de las características edáficas evaluadas. Estos resultados son confirmados por el análisis de ACP efectuado.

Agradecimientos:

Los autores agradecen a la UE la financiación de esta investigación que se deriva del Proyecto REVOLSO/(Programa INCO ICA4-CT-2001-10052), de igual forma se agradece al señor Félix, doctorando Lenin Medina y Dr. Miguel Bravo del CENAPROS-CONACYT su colaboración en los muestreos y trabajo de campo.

BIBLIOGRAFÍA

- Astier, M., M. Maass, J.D. Etchevers. 2002. Derivación de indicadores de calidad de suelos en el contexto de la agricultura sostenible. *Agrociencia*, 36:605-620.
- Collazo, J. 2004. La resistencia a la penetración como parámetro mecánico del suelo. En: R.R. Filgueira y F.G. Micucci (eds.). *Métodos físicos para la investigación del suelo: Penetrometría e infiltrimetría*. Ed. Universidad de La Plata, Buenos Aires. pp: 43-53.
- Doran, J. W. y T. B. Parkin. 1994. Defining and Assesing Soil Quality. En: J.W. Doran, D.C. Coleman, D.F. Bezdicek y B. A. Stewart (eds.). *Defining Soil Quality for a Sustainable Environment*. SSSA Spec. Pub. N° 35. ASA y SSSA, Madison, USA.
- Doran, J.W., M. Sarrantonio, M.A. Liebig. 1996. Soil Health and Sustainability. *Advances in Agronomy*, 56:1-54.
- Gallardo, J.F. y M.I. González. 1983. Suelos forestales de El Rebollar (Salamanca): y III. Nuevas aportaciones. *Anu. Cent. Edafol. Biol. Apl. Salamanca*. 9: 223-232.
- Isermeyer, 1952. En: Alef, K. Y P. Nannipieri. 1995. *Methods in Applied Soil Microbiology and Biochemistry*. Academic Press. Londres. pp: 214-270
- Karlen, D.L., M.J. Mausbach, J.W. Doran, R.G. Cline, R.F. Harris y G.E. Schuman. 1997. Soil quality: A concept, definition, and framework for evaluation. *Soil Sci. Soc. Am.* 61:4-10.
- Karlen, D.L, S.S. Andrews y J.W. Doran. 2001. Soil Quality: Current concepts and applications. *Advances in Agronomy*, 74:1-40.
- Larson, W.E. y J.F. Pierce. 1994. The dynamics of soil quality as a measure of sustainable management. En: *Defining soil quality for a sustainable environment*; Doran, J.W., Coleman, D.C., Bezdicek, D.F., Stewart, B.A. (eds.), *Soil Sci. Soc. Am. Spec. Publ. 35*, Madison, USA. pp: 37-51.
- Masera, O., M. Astier y S. López. 1999. *Sostenibilidad y Manejo de Recursos Naturales, El marco de Evaluación Mesmis*. Mundi-Prensa, México D.F.
- Moffat, A.J. 2003. Indicators of soil quality for UK forestry. *Forestry*, 76: 547-568.
- Nanzoyo, M., R. Dahlgren y S. Shoji. 1993. Chemical characteristics of volcanic ash soils. En: Shoji, S., M. Nanzoyo, R. Dahlgren (eds.). *Volcanic ash soils, genesis, properties and utilization*. Elsevier Sci. Publ., Amsterdam. pp: 145-187.
- S.D.F.A.. 1994. Carta de uso actual del suelo E14A23. Escala 1:50000. INEGI, México.
- Singer, M. J., y S. Ewin. 2000. Soil Quality. En: Sumner (ed.). *Handbook of Soil Science*. CRC Press. Boca Raton, Florida. pp: G271-G298.
- S.Q.I. 1996. *Indicators for Soil Quality Evaluation*. USDA, Natural Resources Conservation Service. Soil Quality Institute. Agricultural Research Service. Washinton D.C., USA.
- Van Reewijk, L.P. (ed). 1999. *Procedures for soil analysis*. Technical paper n° 9. International Soil Reference and Information Center. Wageningen, Holanda.

ADSORCIÓN Y DESORCIÓN COMPETITIVA DE METALES PESADOS POR ÓXIDOS DE HIERRO Y MANGANESO

Covelo, E.F.; Vega, F.A.; Andrade Couce, M.L.

Departamento de Biología Vegetal y Ciencia del Suelo. Facultad de Ciencias. Universidad de Vigo. Lagoas. Marcosende. Vigo 36310. España. Tel: 986812630. e-mail: emmaf@uvigo.es

COMPETITIVE SORPTION AND DESORPTION OF HEAVY METALS BY IRON AND MANGANESE OXIDES

Abstract

Oxides and oxihydroxides in addition to soil organic matter and minerals in their clay fraction are the main soil components that influence in mobility a bioavailability control of heavy metals in soils. The main goals of this paper were evaluate the role of soil Fe and Mn oxides in competitive sorption of six heavy metals (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn). Fe and Mn oxides were synthesized in the laboratory. They were constructed sorption and retention isotherms and data of sorption and retention experiments were correlated with Langmuir and Freundlich models. By means of K_{d100} they were determined sorption and retention selectivity sequences corresponding to both oxides. $Pb > Cu > Zn > Cr > Cd > Ni$ is the sorption selectivity sequence obtained in Mn oxides whereas in Fe oxide is $Pb > Cd > Zn > Cr = Cu = Ni$. After desorption experiments Mn and Fe oxide retention selectivity sequence are $Pb > Cu > Cr > Zn > Cd > Ni$ and $Pb > Cd > Cr = Cu = Ni = Zn$ respectively.

Key words: heavy metals, oxides, sorption, desorption

Introducción

A través de diversas fuentes de contaminantes, en los suelos pueden llegar a estar disponibles al mismo tiempo diferentes metales pesados. Si esto ocurriera existiría la posibilidad de una transferencia de iones metálicos (conjunta o individualmente) a otros compartimentos del ecosistema.

Existen numerosos trabajos sobre la adsorción de un único metal pesado por diversos componentes del suelo, sin embargo, se asume que la adsorción de una mezcla de iones metálicos está fuertemente afectada por la competencia entre ellos y, aunque también existen importantes investigaciones sobre reacciones de adsorción competitiva en minerales puros, la mayoría están limitadas a estudios de dos o tres metales como máximo.

Junto con la materia orgánica y los minerales de la arcilla, los óxidos y oxihidróxidos son los componentes de los suelos que influyen principalmente en el control de los procesos de movilidad y bioasimilabilidad de metales pesados en suelos.

Aunque en los suelos existen diversos óxidos e hidróxidos con diferente grado de abundancia, como los de silicio, titanio y aluminio, los óxidos de hierro y manganeso son los que juegan el papel más importante en la adsorción y retención de metales pesados (Kabata-Pendias, 2001).

Diversos autores (Sposito, 1984 y Hayes et al., 1987) han demostrado la capacidad de adsorción de los óxidos en la interfase mineral-agua cuando se ponen en contacto con disoluciones que contienen cationes metálicos. Se forman complejos de esfera interna superficiales que, por definición, no contienen moléculas de agua entre el ion adsorbido y el adsorbente y otros complejos esféricos superficiales que contienen, al menos, una molécula de agua, lo cual provoca que la intensidad de adsorción sea menor que los de esfera interna.

Numerosos estudios han demostrado que los óxidos de Fe y Mn de los suelos tienen una elevada capacidad para fijar metales (Kabata-Pendias, 2001). Los mecanismos implicados incluyen, entre otros, la sustitución isomórfica de cationes divalentes y trivalentes por los iones Fe y Mn, las reacciones de intercambio catiónico y los efectos de oxidación en la superficie de los óxidos precipitados.

Se han realizado gran número de trabajos relacionados con la adsorción de metales pesados por óxidos metálicos, como de aluminio, de hierro amorfo y de manganeso (Schindler y Sposito, 1991; Burdige et al., 1992), con resultados no siempre coincidentes. Existen, sin embargo, muy pocos estudios en los que

se hayan realizado los dos procesos consecutivos de adsorción, y posterior desorción, simultáneas de varios metales por estos materiales.

Aunque, en general, se utilizan óxidos sintetizados en el laboratorio, debe tenerse en cuenta que los resultados permiten solamente realizar una estimación de la capacidad de adsorción de los óxidos naturales, ya que los existentes en los suelos son heterogéneos, de composición mixta y frecuentemente amorfos, porque la presencia de materia orgánica y mica obstaculizan el proceso de cristalización (Schwertmann y Taylor, 1989). Sin embargo, los resultados de adsorción de metales pesados en óxidos sintéticos se pueden utilizar para predecir, aunque con cierta incertidumbre, la capacidad de adsorción de los óxidos genéticos del suelo.

Por todo esto, los objetivos de este trabajo fueron: i) evaluar las capacidades del óxido de hierro y del óxido de manganeso, sintetizados en el laboratorio, para adsorber y retener, tras una etapa de desorción, seis metales pesados aplicados conjuntamente, ii) mediante los coeficientes de distribución, determinar las secuencias de selectividad de adsorción y retención y iii) disponer de una herramienta que permita estimar el papel de los óxidos de hierro y manganeso en suelos con diferentes contenidos de ambos.

Material y métodos

Se utilizó, como óxido de hierro, el precipitado resultante de la adición de hidróxido sódico a una disolución de cloruro férrico. Este precipitado fue intensamente lavado con agua desionizada, secado a 55°C y pulverizado en un molino de bolas, de ágata. Una vez analizado el producto obtenido resultó ser Fe₂O₃ de un 96% de riqueza.

El óxido de manganeso también fue sintetizado en el laboratorio, mediante el procedimiento consistente en una lenta adición de peróxido de hidrógeno a una disolución de permanganato potásico, obteniéndose un precipitado que fue también cuidadosamente lavado con agua desionizada, secado a 55°C y posteriormente pulverizado en un molino de bolas de ágata. El producto obtenido fue MnO₂ de un 97% de riqueza.

Con estos dos materiales se realizaron experiencias de adsorción y desorción competitiva de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn. Para ello se prepararon un total de 10 disoluciones de nitratos de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn con concentraciones de cada uno de ellos comprendidas entre 5 y 400 mg L⁻¹ y tamponadas a pH 4,5 con ácido acético y acetato sódico 0,02 M. Cada una de las disoluciones contenía idéntica concentración de cada uno de los metales. A 12 g de cada uno de los óxidos se añadieron 200 ml de disolución de nitratos de los seis metales y se agitaron en un agitador rotatorio durante 24 horas a 25°C, después se procedió a la centrifugación a 1800g, se filtró el sobrenadante a través de filtros Whatman 42. Las experiencias de desorción se realizaron con los sólidos resultantes del proceso de adsorción, que se secaron a 45° y se pesaron para poder expresar los resultados en moles de metal desorbido por gramo de muestra seca. El procedimiento se llevó a cabo, por triplicado, en tubos de polietileno. A cada muestra se añadieron 200 mL de la disolución tampón (ácido acético 0,02M y acetato sódico 0,02M) a pH 4,5 y se procedió a la agitación en agitador rotatorio durante 24 horas a 25°C. Una vez finalizado el período de agitación, se centrifugaron a una velocidad de 1800g y se filtró el sobrenadante a través de filtros Whatman 42. En ambos casos el filtrado se analizó por ICP-OES (Perkin Elmer Optima 4300 DV).

Con los datos obtenidos se realizaron isotermas de adsorción y de desorción de metales pesados por cada uno de los óxidos y dichos datos se correlacionaron con los modelos empíricos de Langmuir y Freundlich.

Se calcularon los coeficientes de distribución de adsorción y retención de cada metal en cada óxido según la ecuación:

$$K_d = \frac{\text{Concentración del metal adsorbido o retenido } (\mu\text{mol g}^{-1})}{\text{Concentración del metal en la disolución de equilibrio } (\mu\text{mol L}^{-1})}$$

y, con los correspondientes a la disolución añadida, cuya concentración era de 100 mg L⁻¹ (Covelo et al., 2004a y b), se elaboraron las secuencias de selectividad de adsorción y retención.

Resultados y discusión

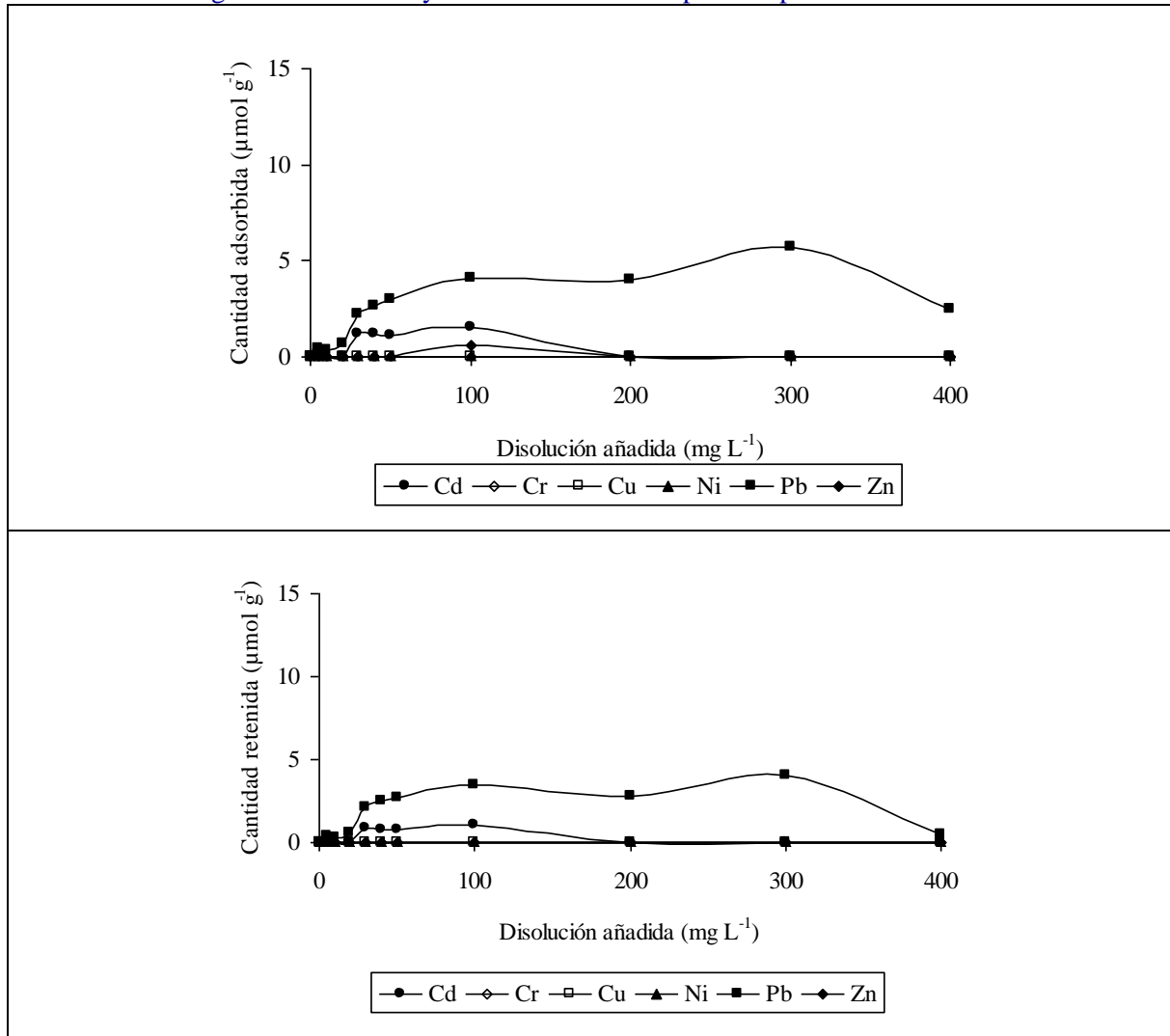
El estudio de las isotermas de adsorción y desorción obtenidas en la aplicación conjunta de los distintos metales a los óxidos de hierro y manganeso permite deducir que el Pb es el metal adsorbido y retenido en mayor cantidad por el óxido de hierro.

Las isotermas de adsorción y desorción de Pb por el óxido de hierro son las únicas que presentan un trazado regular y se ajustan al modelo de Langmuir y las de este mismo metal por el por el óxido de Mn tienden a curvas de tipo L, la de adsorción se ajusta al modelo de Langmuir, y la de desorción al de

Freundlich. Por otra parte la isoterma de adsorción de Cu por el óxido de Mn es una curva de tipo H y la de desorción tiende a tipo L. Ambas se ajustan al modelo de Langmuir. Este metal, al igual que Cr y Ni, apenas es desorbido.

Dada la irregularidad de las isotermas se representan las cantidades adsorbidas, y las retenidas, frente a las concentraciones de las disoluciones con las que han sido tratados ambos óxidos. En la figura 1 se observa que el Pb adsorbido y retenido por el óxido de hierro aumenta muy poco a medida que lo hace la concentración de la disolución, y no parecen manifestarse antagonismos con otros metales por los lugares de adsorción. Cr, Cu, Ni y Zn apenas son adsorbidos, y por lo tanto retenidos, por este óxido.

Figura 1. Adsorción y retención de metales pesados por el óxido de Fe.

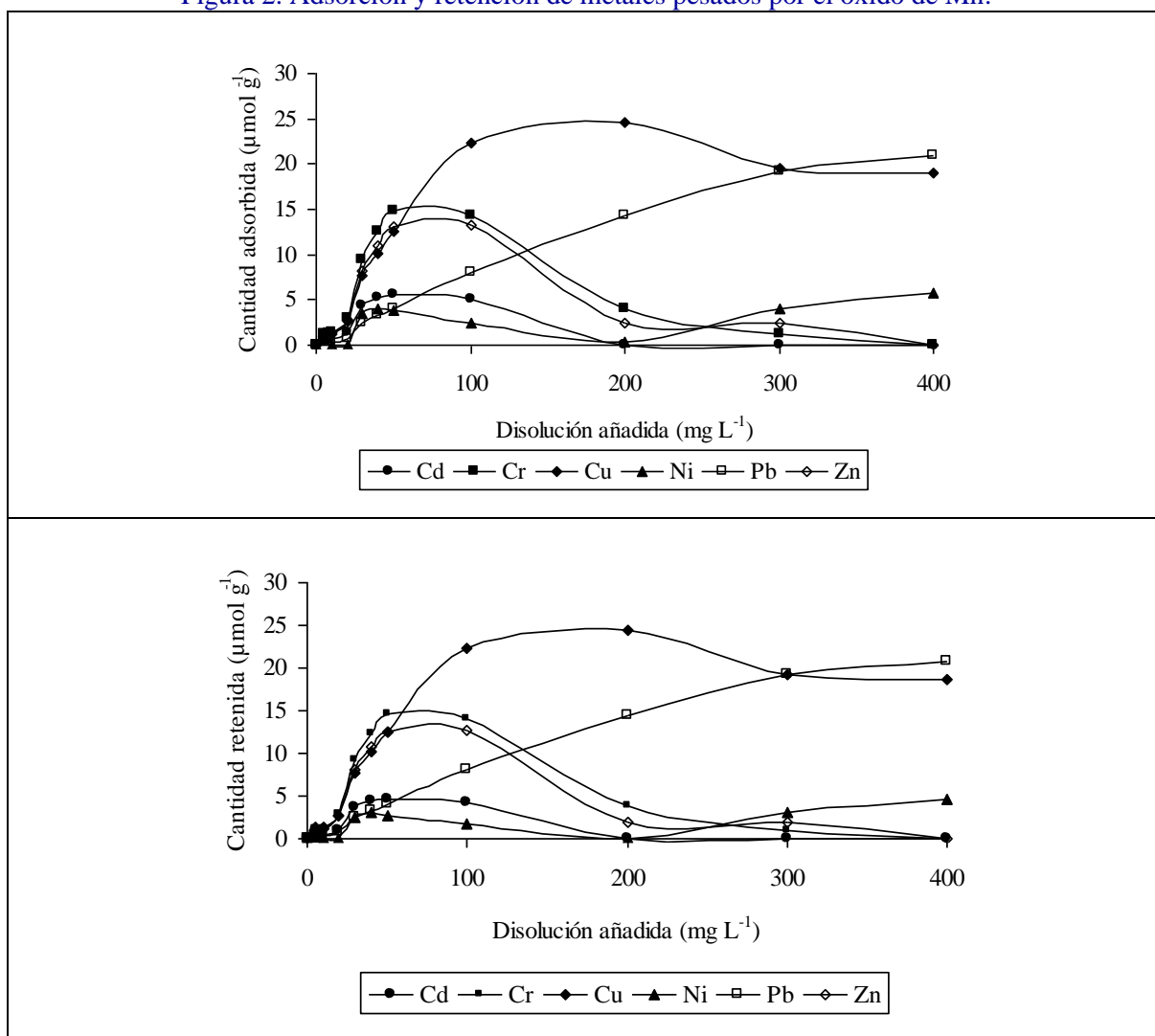


El óxido de Mn, al contrario que el de hierro, adsorbe y retiene cantidades sustanciales de los diferentes metales presentes en la disolución. Destacan las adsorbidas, y retenidas, de Cu y Pb. De ello se deduce que ambos son fijados fuertemente ya que no son desorbidos. Las cantidades de Cu adsorbidas y retenidas por el óxido de Mn son estadísticamente diferentes a las de cualquier otro de los cationes metálicos estudiados.

La adsorción y retención de Pb por el óxido de Mn aumenta constantemente, sin que parezca estar afectada por la presencia de otros metales compitiendo por los lugares de adsorción.

La evolución de la adsorción y de la retención de Pb con la concentración de la disolución, con la que ha sido tratado el óxido de manganeso, permite deducir que este elemento parece competir favorablemente con los restantes metales para ser retenido. Sin embargo, la competencia parece ser adversa para la fijación de cobre (Figura 2).

Figura 2. Adsorción y retención de metales pesados por el óxido de Mn.



La evolución de la adsorción y retención de Cd, Cr y Zn es similar. Los metales adsorbidos y retenidos en menor cantidad por el óxido de Mn, en todo el conjunto de concentraciones, son Cd y Ni.

Puesto que K_d es una magnitud muy adecuada para comparar la capacidad de adsorción de diferentes suelos, o de otros materiales, para un ion concreto medido bajo idénticas condiciones experimentales, y ha sido utilizada frecuentemente en muchos trabajos en los que se estudió la movilidad y la fijación de metales pesados relacionados con su competencia (Gao et al., 1997; Gomes et al., 2001 y Covelo et al., 2004 a y b), se elaboraron las secuencias de selectividad de adsorción y retención mediante el coeficiente de distribución K_{d100} (Tablas 1 y 2) que es el calculado para la concentración de la disolución añadida a partir de la cual la adsorción, o retención, de los iones menos adsorbidos se estabiliza o disminuye.

Los resultados obtenidos muestran, según los valores de los K_{d100} , que el óxido de Mn utilizado adsorbió y retuvo preferentemente Pb y Cu (Tabla 1), metales que ocupan las dos primeras posiciones en las secuencias de selectividad. En la de adsorción el tercero y cuarto son, por este orden, Zn y Cr, con valores similares de los coeficientes de distribución (K_{d100}), y en la de retención el Cr precede al Zn.

Sin embargo, el óxido de Fe adsorbió preferentemente Pb y, con un valor mucho menor de K_{d100} , Cd (Tabla 2). El resto de los metales no fueron adsorbidos ni retenidos, con la única excepción de la adsorción de una pequeña cantidad de Zn que no quedó retenida tras el proceso de desorción.

Como ya se ha mencionado, en diversos trabajos se ha señalado que la presencia de óxidos de hierro y manganeso puede ejercer un papel predominante en la fijación de Pb y que la adsorción de Pb^{+2} en óxidos de Mn sintéticos es del orden de cuarenta veces mayor que en óxidos de Fe también sintéticos (McKenzie, 1980). En el óxido de Mn sintetizado para este trabajo la adsorción de este metal es de

alrededor de setenta veces mayor que en el de Fe, y la retención, tras el proceso de desorción, es de alrededor de ciento veinte veces más elevada.

Diversos investigadores han determinado que, además de la materia orgánica, los más importantes sumideros de Cu en el suelo son los óxidos de Fe y Mn (Jenne, 1968; McLaren y Crawford, 1973), sin embargo, en los óxidos sintetizados en este trabajo, esto se cumple para el óxido de Mn, mientras que el óxido de Fe no muestra afinidad por este ion, aunque debe tenerse en cuenta que, según Bradl (2004), es el óxido de Fe asociado con la fracción arcilla y con la materia orgánica del suelo el que muestra una importante capacidad de adsorción de Cu.

Tabla 1. K_{d100} de adsorción y retención de los diferentes metales por óxido de Mn. Secuencias de selectividad.

	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Secuencia de selectividad
K_{d100} adsorción	7,59	13,27	147,24	1,51	1176,60	14,29	Pb>Cu>Zn>Cr>Cd>Ni
K_{d100} retención	114,86	1762,9	4539,11	61,41	12203,03	528,67	Pb>Cu>Cr>Zn>Cd>Ni

Para el óxido de hierro, los resultados obtenidos en la adsorción y retención de los metales, y en las correspondientes secuencias de selectividad, son concordantes con los de Basta y Tabatabai (1992), Sauvé et al. (2000) y Bradl (2004) que demostraron que el óxido de Fe puede ejercer un papel predominante en la adsorción de Pb, junto con los de Abd-Elfattah y Wada (1981) quienes encontraron también una elevada selectividad del óxido de Fe por adsorber Pb.

Tabla 2. K_{d100} de adsorción y retención de los diferentes metales por óxido de Fe. Secuencias de selectividad.

	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Secuencia de selectividad
K_{d100} adsorción	1,74	0	0	0	15,44	0,33	Pb>Cd>Zn>Cr=Cu=Ni
K_{d100} retención	33,18	0	0	0	98,12	0	Pb>Cd>Cr=Cu=Ni=Zn

Otros estudios indican que, de entre los óxidos, la mayor afinidad de adsorción de Pb la presenta el de Mn (Kabata-Pendias, 1980; McKenzie, 1980), lo cual coincide también con el mayor valor del coeficiente de distribución de este metal en este óxido que se ha establecido en este trabajo (Tablas 1 y 2). La adsorción y retención de Cd por el óxido de hierro, que figura en el segundo lugar de las secuencias, también concuerdan con diversos resultados de otros investigadores que han demostrado que la fijación de este metal, por este óxido, se ajusta a la isoterma de Langmuir (Santillán-Medrano y Jurinak, 1975 y Christensen, 1984) y que, en determinados casos, el óxido de hierro puede adsorber Cd, después del Pb, preferentemente a otros metales.

Conclusiones

Por lo tanto, los resultados obtenidos, de acuerdo con McLaren y Crawford (1973), permiten estimar el papel que tienen los óxidos libres de hierro y manganeso presentes en los suelos en la adsorción y desorción competitiva de los metales objeto de estudio, sobre todo en su retención y, de entre ellos, sobre todo el Pb, Cu y Cr por los óxidos de manganeso y Pb y Cd por los de hierro.

Agradecimientos:

Al Ministerio de educación y Ciencia y a la Xunta de Galicia por la financiación de los proyectos REN2002-0187 y PGIDT00PXI30101PN).

Bibliografía

- Abd-El Fattah, A., Wada, K. 1981. Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt, and cadmium by soils that differ in cation-exchange materials. *J. Soil Sci.* 32: 273-283.
- Basta, N.T., Tabatabai, M.A. 1992. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: III.

- Competitive adsorption. *Soil Sci.* 153: 331-337.
- Bradl, H.B. 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *J Colloid Interf. Sci.* 277: 1-18.
- Burdige, D.J., Dhakar, S.P., Nealson, K.H. 1992. Effects of manganese oxide mineralogy on microbial and chemical manganese reduction. *Geomicrobiol. J.* 10: 27-48.
- Christensen, T.H. 1984. Cadmium soil sorption at low concentrations: I. Effect of time, cadmium load, pH, and calcium. *Water Air Soil Pollut.* 21: 105-114.
- Covelo, E.F., Andrade, M.L., Vega, F.A. 2004a. Competitive adsorption and desorption of cadmium, chromium, copper, nickel, lead and zinc by Humic Umbrisols. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 35 (19-20): 2709-2729.
- Covelo, E.F., Andrade, M.L., Vega, F.A. 2004b. Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn by different Soils. *J. Food, Agric. Environm.* 2 (3-4): 243-249.
- Gao, S., Walker, W.J., Dahlgren, R.A., Bold, J. 1997. Simultaneous sorption of Cd, Cu, Ni, Zn, Pb and Cr on soils treated with sewage sludge supernatant. *Water Air Soil Pollut.* 93: 331-345.
- Gomes, P.C., Fontes, M.P.F., da Silva, D.G., Mendonça, E. de S., Netto, A.R. 2001. Selectivity Sequence and Competitive Adsorption of Heavy Metals by Brazilian Soils *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65: 1115-1121.
- Hayes, K.F., Roe, A.L., Brown Jr., G.E., Hodgson, K.O., Leckie, J.O., Parks, G.A. 1987. In situ X-ray absorption study of surface complexes: Selenium oxyanions on α -FeOOH. *Science.* 238: 783-786.
- Jenne, E.A. 1968. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water. The significant role of hydrous Mn and Fe oxides. *Adv. Chem. Ser.* 73: 337-387.
- Kabata-Pendias, A. 1980. Heavy metal sorption by clay minerals and oxides of iron and manganese. *Mineral. Pol.* 11: 3.
- Kabata-Pendias, A. 2001. Trace elements in soils and plants. CRC Press, Boca Raton, Florida. USA.
- McKenzie, R.M. 1980. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Aust. J. Soil Res.* 18: 61-73.
- McLaren, R.G., Crawford, D.V. 1973. Studies on soil copper. II The specific adsorption of copper by soils. *J. Soil Sci.* 28 (4): 445-452.
- Santillán-Medrano, J., Jurinak, J. 1975. The chemistry of lead and cadmium in soil: solid phase formation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 39: 851-856.
- Sauve, S., Martinez, C.E., McBride, M.B., Hendershot, W. 2000. Adsorption of free lead (Pb^{2+}) by pedogenic oxides, ferrihydrite, and leaf compost. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64: 595-599.
- Schindler, P.W., Sposito, G. 1991. Surface complexation at hydroxide surfaces. In: G.H. Bolt, M.F. De Boodt, M.B.H. Hayes, M.B. McBride (eds.). 115-146. *Interactions at the Soil Colloid-Soil Solution Interface.* NATO ASI Series, Vol. 190. Kluwer Academic Pub. Dordrecht. Netherlands.
- Schwertmann, U., Taylor, R.M. 1989. Iron oxides. In :J.B. Dixon, S.B. Weed (eds.). *Minerals in soil environments.* 379-438. ASA and SSSA, Madison, WI.
- Sposito, G. 1984. *The surface chemistry of soils.* Oxford University Press. New York.

EROSÃO HÍDRICA EM POVOAMENTOS FLORESTAIS RECENTEMENTE INSTALADOS: ASPECTOS QUANTITATIVOS E QUALITATIVOS

T. de Figueiredo⁽¹⁾; F. Fonseca⁽¹⁾; A. Guerra⁽¹⁾; C. Nogueira⁽¹⁾ & A. Martins⁽²⁾

⁽¹⁾ Dep. de Geociências, Escola Superior Agrária de Bragança, Campus de Sta. Apolónia, ap. 172, 5301-855, Bragança. Telefone: 273303253; Fax: 273325405; e-mail: tomasfig@ipb.pt

⁽²⁾ Dep. Edafologia, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, ap. 1013, 5001-911 Vila Real; Telef.259350209 Fax 259 350480; e-mail: amartins@utad.pt

Rainfall erosion in young forest stands: quantitative and qualitative losses

Abstract

*In order to compare their effectiveness for erosion control, five site-preparation techniques were applied prior to installing a mixed stand (*Pseudotsuga menziesii* and *Castanea sativa*) and runoff and soil loss were monitored for two years. The experiment was conducted near Bragança, NE Portugal, at 700m elevation, where mean annual rainfall and temperature are, respectively, 800mm and 12°C, under Mediterranean climatic regime. Experimental design comprised contiguous three blocks (near flat plateau, gentle slope shoulder, steep mid-slope), where treatments, including two controls (original land use and potential erosion), were randomly distributed in 375m² plots. Soil and water lost from 2.5m² microplots (two replicates per treatment and block) were collected after each rainfall event (twenty-one in number, summing 1800mm, in two years). Samples for qualitative evaluations assembled sediment lost during the first year Spring/Summer and Autumn/Winter periods. Runoff and soil loss in the original abandoned field averaged 3.4mm and 11.6g m⁻² per year, respectively. In all areas treated and planted, values were 2.5 to 7 times higher, for runoff, and 5 to 11.5 times higher, for soil loss. Sediment grain-size and chemical composition were like those of original soil in Spring/Summer, but chemicals concentrations were considerably higher in Autumn/Winter. Differences in soil loss and runoff as affected by site-preparation techniques are not substantial; nevertheless, they tend to increase with tillage intensity. Impacts of site-preparation techniques in soil and water losses are not relevant under conditions tested, either in quantitative or in qualitative terms.*

Key words: Water erosion, sediment yield, runoff, forest soils.

Resumo

O presente estudo tem por objectivo testar a eficácia no controlo da erosão (produção de sedimento e escoamento superficial), de cinco técnicas de preparação do solo utilizadas na instalação de um povoamento florestal misto (*Pseudotsuga menziesii* e *Castanea sativa*), em antigos solos agrícolas. O ensaio foi instalado próximo de Bragança, NE de Portugal, a 700m de altitude, com média anual de precipitação e temperatura de 800 mm a⁻¹ e 12 °C, respectivamente, sob clima mediterrânico. O delineamento experimental incluiu 3 blocos (planalto, encosta de declive moderado, encosta de declive acentuado), onde foram distribuídos aleatoriamente os tratamentos, incluindo duas testemunhas (terreno original e erosão potencial), em parcelas de 375m² cada. Os resultados apresentados referem-se aos primeiros vinte e um eventos, num total de 1800mm de precipitação em dois anos, durante os quais se acompanharam as perdas de água e sedimento em micro-parcelas de 2,5m⁻² (duas por bloco e tratamento). Tomaram-se amostras compósitas relativas aos períodos de Primavera/Verão e Outono/Inverno para avaliação da qualidade do sedimento. O escoamento superficial e a produção de sedimento no terreno original (sem intervenção mecânica), foram em média de, respectivamente, 3,4mm e 11,6g m⁻², por ano. Nas áreas sujeitas a preparação do terreno e plantadas, os valores médios foram superiores 2,5 a 7 vezes no escoamento superficial e 5 a 11,5 vezes na produção de sedimento. A granulometria e a composição química do sedimento foram semelhantes às do solo original no período de Primavera/Verão, aumentando esta última consideravelmente no Outono/Inverno. O impacto das técnicas de preparação do terreno na produção de sedimento e no escoamento superficial não é muito expressivo, tendendo a aumentar, todavia, com a intensidade da mobilização.

Palavras Chave: Erosão hídrica, produção de sedimento, escoamento superficial, solos florestais.

Introdução

As florestas proporcionam uma cobertura vegetal eficaz no controlo da perda de solo, registando-se as menores taxas de erosão do solo em áreas florestadas. No entanto, a fase de instalação dos povoamentos florestais e as fases iniciais do desenvolvimento das árvores são críticas, dado que, normalmente, nestas fases, a vegetação ainda não assegura uma cobertura do solo suficientemente eficaz (Lucci *et al.*, 1994). As elevadas taxas de erosão que se verificam na região mediterrânea são atribuídas ao regime climático, sendo geralmente nestas áreas o coberto vegetal escasso. A vegetação e o uso da terra são factores muito importantes no controlo da intensidade e frequência dos processos erosivos do solo. Muitas vezes as elevadas taxas de erosão estão relacionadas com o elevado escoamento produzido em solos com baixa taxa de infiltração. A incapacidade do solo armazenar água está geralmente relacionada com elevada compactação do solo, por sua vez relacionada com escassez de matéria orgânica e uma estrutura débil no horizonte superficial (Bienes *et al.*, 1999). A erosão hídrica é um processo natural que, sendo acelerada por uma simples lavoura inadequada (Basic *et al.*, 2001), constitui então problema que pode acarretar elevados prejuízos do ponto de vista económico, social e ambiental. O escoamento e a erosão hídrica do solo dependem da eficácia dos processos de colonização vegetal e, só nos casos em que esta é incapaz de proteger de forma eficaz os terrenos abandonados pela agricultura, aqueles parâmetros podem atingir proporções graves (Bienes *et al.*, 1999). O papel da preparação do terreno à instalação pode pois ser crucial para o controlo da erosão hídrica em áreas florestadas. Com o presente trabalho, pretende-se estudar os impactos de diferentes técnicas de preparação do terreno para instalação de povoamentos florestais em antigos solos agrícolas, nas perdas de solo por erosão, quantitativa e qualitativamente avaliadas.

Material e métodos

O campo experimental foi instalado entre Novembro de 2001 e Março de 2002 em Lamas de Podence, Macedo de Cavaleiros (próximo de Bragança, NE de Portugal), com as coordenadas geográficas 41° 35' N e 6° 57' W, situado entre os 660 e os 701m de altitude. A precipitação média anual é de 800mm e a temperatura média anual de 12°C, com uma distribuição sazonal tipicamente mediterrânica (INMG, 1991). O relevo varia de ondulado suave a ondulado, e os solos originais integram-se na associação de unidades FAO Leptosolos dístricos órticos de xistos e Cambissolos dístricos crómicos de xistos (Agroconsultores e Coba, 1991). O ensaio engloba três blocos, em áreas contíguas, mas com litologia e topografia diferentes. O bloco I situa-se na parte mais elevada da parcela, numa área sedimentar, aplanada, de relevo residual, com declive de 6% e os blocos II e III, ambos de litologia xistenta, desenvolvem-se em encosta com declives de 22% e 12%, respectivamente.

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado dentro de cada um dos três blocos e compreendeu cinco modalidades de preparação do terreno, que abrangem mobilização e armação do terreno com diferentes intensidades (Quadro 1). Duas testemunhas (terreno original e erosão potencial), completam o conjunto dos tratamentos testados. As parcelas de 25×15m cada (375m²) distribuem-se por uma área experimental de cerca de 0,8ha. As espécies seleccionadas, *Pseudotsuga menziesii* (PM) e *Castanea sativa* (CS), foram plantadas num compasso de 4×2m, em linhas alternadas, num total por parcela de quatro linhas (2 de PM e 2 de CS), com 12 plantas cada, num total de 24 PM e 24 CS.

Para avaliar a produção de sedimento e o escoamento superficial, delimitaram-se micro-parcelas de erosão rectangulares com chapas galvanizadas enterradas cerca de 10/15 cm no solo, com áreas entre 2,3m² e 2,9m² (largura fixa de 1m e comprimento variável, de acordo com a possibilidade de instalação no terreno), com duas repetições por tratamento e bloco. Na frente de cada micro-parcela, foi colocada, ao nível do solo, uma peça metálica de base triangular, destinada a concentrar e evacuar escoamento e sedimento através de um tubo de plástico flexível para um depósito enterrado no solo, com 10L de capacidade.

As colheitas foram realizadas após cada período de precipitação (evento), completando-se 21 colheitas no período de Março de 2002 a Abril de 2004 (2 anos). Em cada evento, o sedimento depositado na peça metálica frontal, foi recolhido com o auxílio de espátulas e pincéis, seco a 105°C e contabilizado juntamente com o sedimento em suspensão na água de escoamento. Em laboratório foi quantificado o volume de água proveniente de cada micro-parcela e, depois de agitação enérgica da água, foi retirada uma amostra de 100mL, seca a 105°C, para avaliação da quantidade de sedimento em suspensão. Por serem reduzidas as quantidades recolhidas, a qualidade do sedimento produzido (granulometria e composição química) avaliou-se em amostras compósitas referentes aos períodos

Primavera/Verão e Outono/Inverno. Os resultados aqui apresentados dizem respeito à totalidade dos eventos, perfazendo cerca de 1800mm de precipitação, medida em estação meteorológica automática com discriminação temporal dos registos de 10min.

O tratamento estatístico dos dados compreendeu análise de variância e teste de comparação múltipla de médias (Tukey, 5%), tendo blocos e tratamentos como factores, e análise de regressão.

Quadro 1 – Técnicas de preparação do terreno ensaiadas, da menor para a maior intensidade de mobilização

Tratamentos	Gradagem	Ripagem contínua	Ripagem localizada	Vala e câmore com 2 lavouras	Lavoura contínua	Aivequilhos	Covas
TSMO							
SMPC	•						•
RCAV	•	•				•	
SRVC	•			•			
RLVC	•		•	•			
RCVC	•	•		•			
TERO	•	•			•		

TSMO – testemunha do terreno original: sem qualquer mobilização

SMPC – sem mobilização, com plantação à cova com broca rotativa até 80cm de profundidade;

RCAV – ripagem contínua profunda, até cerca de 70cm, com ripper equipado com aivequilhos e plantação no covacho na linha de mobilização;

SRVC – sem ripagem prévia, com armação do terreno em vala e câmore por lavoura profunda, até cerca de 90cm, com duas passagens;

RLVC – ripagem localizada profunda, até cerca de 70cm, com armação do terreno em vala e câmore por lavoura profunda, até cerca de 90cm, com duas passagens;

RCVC – ripagem contínua profunda, até cerca de 70cm, com armação do terreno em vala e câmore por lavoura profunda, até cerca de 90cm, com duas passagens;

TERO – testemunha do potencial de erosão: ripagem contínua profunda, até cerca de 70cm, seguida de lavoura contínua, segundo o maior declive.

Resultados e discussão

Os resultados da produção de sedimento apresentam apenas diferenças significativas entre tratamentos. Pelo contrário, os blocos também afectam os de escoamento superficial (Quadro 2).

Quadro 2 – Análise de variância a dois critérios de classificação (tratamentos e blocos) para produção de sedimento (g m^{-2}) e escoamento superficial (mm) registados em dois anos.

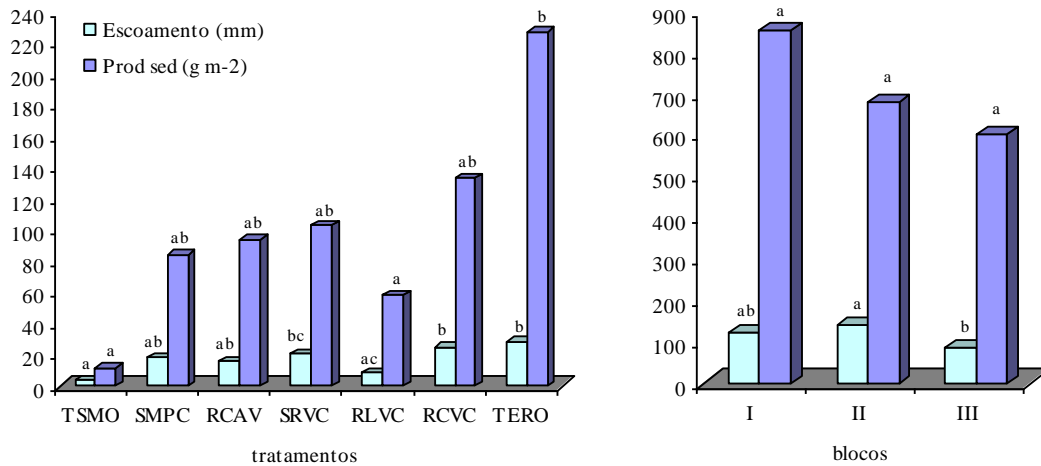
Efeitos testados	Graus de liberdade	Produção de sedimento		Escoamento superficial	
		F	P ^a	F	P ^a
Tratamento	2	0,638	0,538	3,522	0,048*
Bloco	6	3,648	0,012*	7,064	0,000***
Tratamento × bloco	12	1,339	0,269	1,452	0,219

^a * para $0,05 > P > 0,01$; ** para $0,01 > P > 0,001$; *** para $P < 0,001$

A produção de sedimento e o escoamento superficial na situação original (TSMO) foram em média de 3,4mm e 11,6g m^{-2} , por ano, respectivamente (Figura 1). Nas áreas submetidas a preparação do terreno e plantadas (SMPC, RCAV, SRVC, RLVC, RCVC) os valores médios foram superiores 2,5 a 7 vezes, no caso do escoamento, e 5 a 11,5 vezes, na produção de sedimento. Como esperado, a produção de sedimento foi superior no tratamento TERO (equivalente a 2,3t ha^{-1} ano⁻¹). O efeito das técnicas de preparação do terreno (tratamentos) na produção de sedimento e no escoamento superficial não é muito expressivo, revelando no entanto, que estas variáveis tendem a aumentar com a intensidade da mobilização. Relativamente ao efeito dos blocos, a produção de sedimento e o escoamento superficial foram inferiores no bloco com declive intermédio (bloco III). Para o conjunto das técnicas testadas, a

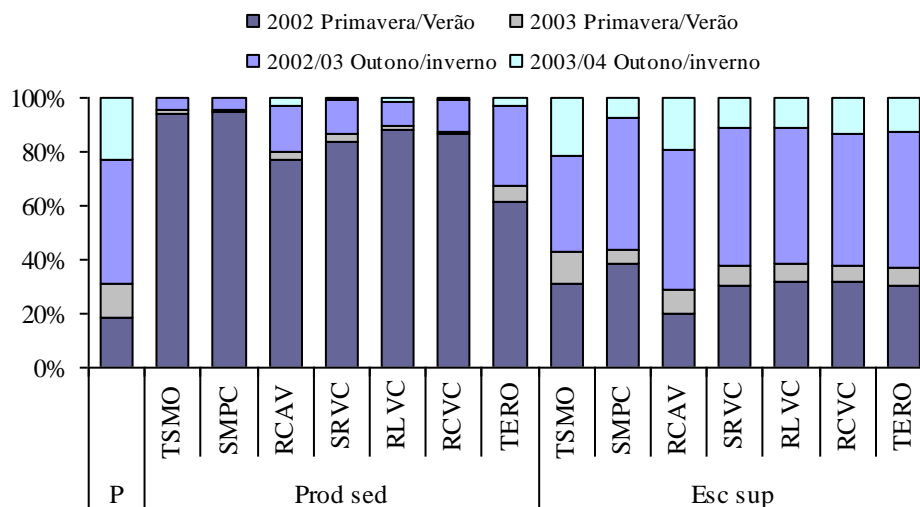
produção média de sedimento foi de cerca de $1\text{ t ha}^{-1}\text{ ano}^{-1}$ e o escoamento superficial médio de cerca de 20 mm ano^{-1} (com um coeficiente de escoamento de 2%).

Figura 1 – Comparação de médias anuais de escoamento (mm) e de produção de sedimento (g m^{-2}), por tratamento e por bloco (letras diferentes em colunas da mesma variável indicam diferenças significativas entre tratamentos (esquerda) e entre blocos (direita), $P < 0,05$).



A distribuição sazonal da precipitação, da produção de sedimento e do escoamento superficial é apresentada na Figura 2. A precipitação no primeiro ano foi claramente mais elevada que no segundo e, com Efeitos locais, ao nível da micro-parcela, como declive, rugosidade superficial, pedregosidade e cobertura do solo por vegetação, contribuem para explicar os resultados obtidos. O seria de esperar, o período Outono/Inverno foi o que mais contribuiu para o total anual de precipitação. A resposta nas micro-parcelas de erosão a estas precipitações, resultou numa distribuição sazonal semelhante no escoamento, e diferente na produção de sedimento. As primeiras chuvas (Primavera/Verão de 2002) foram responsáveis por 80 a 95% do total da produção de sedimento registada nos dois anos (excepto no tratamento TERO, onde este valor foi de cerca de 65%). Em todos os tratamentos, o primeiro ano contribuiu com mais de 90% da produção de sedimento registada.

Figura 2 – Distribuição sazonal da precipitação (P), da produção de sedimento (Prod sed) e do escoamento superficial (Esc sup), segundo os tratamentos, nos dois anos de ensaio.



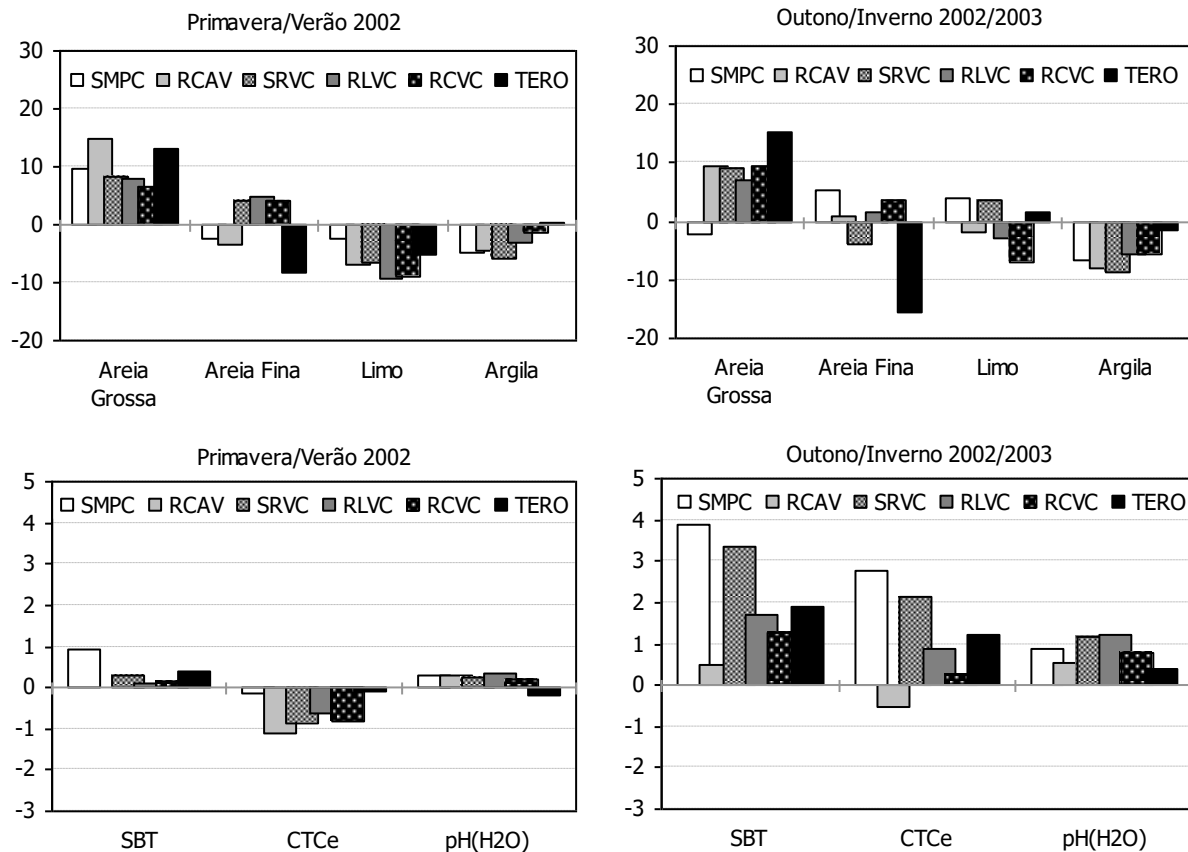
Os índices de erosividade que melhor explicam a produção de sedimento e o escoamento superficial são coincidentes nos períodos Primavera/Verão, estando estas variáveis bem correlacionadas com a intensidade da precipitação no período de uma hora (Quadro 3). Por outro lado, nos períodos Outono/Inverno não existe uma relação clara entre os índices de erosividade e a produção de sedimento, sendo que grande parte do escoamento é explicado pelo total de precipitação por evento e pela intensidade da precipitação no período de uma hora.

A granulometria e a concentração de elementos químicos no sedimento são, de um modo geral, próximas das da matriz original do solo no período Primavera/Verão, aumentando esta última consideravelmente no período Outono/Inverno (Figura 3). No entanto, dado que a produção de sedimento e o escoamento superficial se encontram dentro de limites toleráveis, o impacto das diferentes técnicas de preparação do solo foi pouco expressivo.

Quadro 3 – Índices que melhor relacionam a erosividade da precipitação com a produção de sedimento e o escoamento superficial, nos quatro períodos considerados.

Índices de erosividade (X)	Parâmetros da regressão ($Y = aX + b$)					
	Produção de sedimento ($Y, g\ m^{-2}$)			Escoamento superficial (Y, mm)		
	a	b	r^2	a	b	r^2
Primavera/Verão 2002						
I1h	43,979	-84,912	0,934	2,012	-0,665	0,907
P1h	43,886	-84,140	0,934	2,008	-0,632	0,906
EI30'	1,002	103,830	0,732	0,044	8,179	0,643
EI1h	1,908	95,162	0,738	0,083	7,784	0,653
PI1h	0,3805	87,672	0,746	0,017	7,437	0,666
Outono/Inverno 2002-2003						
I20'	5,146	-44,515	0,613			
I12h				11,851	-8,432	0,822
P20'	15,438	-44,515	0,613			
Pev				0,180	-4,752	0,838
EI30'	0,099	14,551	0,403	0,059	4,884	0,724
EI1h	0,126	15,717	0,411			
PI1h	0,0227	14,948	0,400			
PI12h				0,050	6,166	0,786
Primavera/Verão 2003						
I1h	3,131	-24,723	0,969	1,3127	-11,015	0,989
Pch	-1,850	71,380	0,929	-0,781	29,438	0,960
EI30'	0,210	-10,646	0,445	0,080	-4,164	0,377
EI6h	0,827	-4,6445	0,959	0,347	-2,597	0,979
PI6h	0,1318	-2,2846	0,655	0,057	-1,877	0,720
Outono/Inverno 2003-2004						
I30'	0,681	-2,487	0,257			
I1h				0,775	-0,102	0,978
Pch	0,128	0,018	0,347			
Pev				0,033	3,134	0,181
EI10'				0,024	2,755	0,580
EI30'	0,030	1,679	0,170	0,027	3,379	0,533
PI10'				0,004	2,761	0,366
PI20'	0,004	3,123	0,325			

Figura 3 – Diferenças entre sedimento e solo original quanto a granulometria, soma de bases (SBT), capacidade de troca catiónica efectiva (CTCe) e reacção em dois períodos (ordenada dos gráficos: $Y = \text{Factor de enriquecimento} - 1 = \text{valor no sedimento} / \text{valor no solo} - 1$).



Conclusões

Globalmente, a produção de sedimento é de cerca de $1\text{ t ha}^{-1}\text{ ano}^{-1}$ e o escoamento superficial de 20 mm ano^{-1} (coeficiente de escoamento, 2%). Os valores indicados encontram-se dentro de intervalos toleráveis para as variáveis em estudo, pelo que, aparentemente, o impacto das diferentes técnicas de preparação do solo foi pouco expressivo. No entanto, a produção de sedimento e o escoamento superficial, tendem a aumentar com a intensidade de mobilização do solo, sendo sempre mais elevados no primeiro ano (ano de instalação do povoamento) e com maior produção de sedimento no período Primavera/Verão.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa Agro, Medida 8, Acção 8.1 (Projecto AGRO nº 156), o suporte financeiro que permitiu a realização deste estudo.

Referências

- Agroconsultores & Coba. 1991. Carta dos Solos, Carta do Uso Actual da Terra e Carta de Aptidão da Terra do Nordeste de Portugal. UTAD/PDRITM, Vila Real.
- Basic, F., Kisić, I., Butorac, A., Nestroy, O. & Mesic, M. 2001. Runoff and soil loss under different tillage methods on Stagnic Luvisols in central Croatia. *Soil & Till. Res.*, **62**: 145-151.
- Bienes, R., Guerrero, J., Gómez, B., Nicolau, J. M. & Espigares, T. 1999. Influencia de la cubierta vegetal sobre la evolución del coeficiente de escorrentía en campos agrícolas. *XIV Congreso Latinoamericano de la Ciencia del Suelo*, 4 pp (CD-ROM). Pucon, Chile.
- Ferreira, A. G. 1996. Utilização dos Recursos Naturais e Conservação do Solo. Universidade de Évora (não publicado).
- INMG. 1991. Normais Climatológicas da Região de “Trás-os-Montes e Alto Douro” e “Beira Interior” Correspondentes a 1951-1980. Fascículo XLIX, Volume 3, 3ª Região, Lisboa.

- Lucci, S. & Della Lena, S. 1994. Effect of different site preparation techniques on runoff and erosion in plantation forestry. *In: R. J. Rickson (ed.) Conserving Soil Resources*, pp. 379-386. CAB International, Wallingford, UK.
- Olarieta, J. R., Rodriguez, R., Besga, G., Rodriguez, M., Virgel, S. & Domingo, M. 1997. Efecto de las labores mecanizadas de preparacion del terreno para plantaciones de pino radiata en algunas propiedades fisicoquímicas del suelo. *I Congreso Forestal Hispano Luso – II Congreso Forestal Español*, Libro de Actas, Pamplona.

PATRÓN DE ACUMULACIÓN DEL FÓSFORO ORGÁNICO EN UN ULTISOL DE SABANA FERTILIZADO CON ENMIENDAS ORGÁNICAS

Nayarit Díaz¹, William Meléndez² y Alonso D. Ojeda¹

¹Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Instituto de Zoología Tropical, AP 47058, Los Chaguaramos ZP 1041-A, Caracas, Venezuela. Correo-e: aojeda@strix.ciens.ucv.ve

²Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Instituto de Ciencias de la Tierra, Los Chaguaramos ZP 1041-A, Caracas, Venezuela.

PATTERN OF ACCUMULATION OF ORGANIC PHOSPHORUS IN AN ULTISOL OF SAVANNA FERTILIZED WITH ORGANIC AMENDMENTS

Palabras claves: Fósforo orgánico, Sabana, Enmiendas orgánicas, Ultisuelo.

Summary

The phosphorus (P) is one of the macronutrients that limit the primary productivity in the savanna ecosystems. Thus, in highly weathered soils with high contents of iron and aluminum oxides and hidroxides, the phenomena of specific adsorption of P are predominant. The agricultural use of these soils is associated to the management of the phosphoric fertility and to the study of the processes of the mineralization and solubilization of P. This work studies the fate of organic and inorganic sources of P by using amendments of animal (Ao) and vegetable (Av) origin. A control (S) that did not receive any type of amendment was included. The soils samples from of the first 0.2 m of depth were dried to the air and separated by size intervals: 425-250, 125-63 and <38 μm . A procedure of sequential extraction allowed discriminating the organic and inorganic P-fractions of easy and resistant mineralization or solubilization. The results show a pattern of contrasting accumulation of Co and Po at the different particle-size intervals. The highest values of Co and Po corresponded to the smaller particle-size interval (<38 μm), in contrast, the greater particle-size intervals (425-250 μm) showed the lowest values. The organic amendments induced changes in the organic forms of P. The Av and Ao treatments showed the lowest values of the Co/Po ratio (91 and 101) in comparison with the control (S) that presented the highest value (372) for similar particle-sizes.

Keywords: organic amendments, savanna, organic phosphorus, fractionation-P, organic carbon, ultisol.

INTRODUCCIÓN

Una alta proporción de los suelos del bioma sabanas presentan deficiencias de fósforo (P) disponible, identificado como principal limitante de la producción primaria y secundaria en dichos ecosistemas. Esto en los suelos altamente meteorizados, con altos contenidos de óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio, se debe al predominio de fenómenos de adsorción específica de P. La importancia del fósforo orgánico ha sido resaltada por diversos autores (Mehta *et al.*, 1954, Saunders y Williams, 1955, Enwezor, 1968, Bowman y Cole, 1976, Bowman 1989 y más recientemente por Bowman y Moir, 1993, Agbenin *et al.*, 1999) mientras que los cambios inducidos por las prácticas de manejo sobre las fracciones orgánicas de P han sido documentados por Iyamuremye *et al.*, 1996, López-Hernández y Ojeda 1996, Koper y Piotrowska, 1997, Ojeda y López-Hernández, 2000 y Solomon *et al.*, 2002. Contribuciones menos abundantes abordan el patrón de distribución de P considerando los intervalos de tamaño de las partículas (Sanzano *et al.*, 2001, Guzel e Ibrikci, 1994, y Makarov, *et al.*, 2004). De allí que el aprovechamiento agrícola de los suelos de las sabanas este muy ligado al manejo de la fertilidad fosfórica y al estudio de los procesos de mineralización y solubilización de P. En consecuencia, las alternativas de manejo que desaceleren la velocidad de los procesos de erosión, que reduzcan las pérdidas de las partículas más finas del suelo y contribuyan a una mayor protección de la materia orgánica y de la fertilidad natural estos suelos, servirá a los fines de una mayor sostenibilidad de la producción y conservación del recurso suelo.

MATERIALES Y METODOS

El experimento fue realizado en sabanas localizadas a 6°10' LN y 67° 17' LO (Municipio Cedeño, Edo. Bolívar, Venezuela). El suelo, un Ultisol, caracterizado por un alto contenido de arenas, pH de 4,5, bajos contenidos de bases intercambiables, muy bajos contenidos de materia orgánica del suelo y de P disponible. El clima es cálido con una precipitación y temperatura media anual de 1862 mm y de 28,4 °C, respectivamente. Fueron delimitadas 48 parcelas de 16 m² cada una, separadas por 1 m de área de protección. Los tratamientos tres veces replicados y distribuidos aleatoriamente incluyeron: control (S), sin enmiendas, abono orgánico de origen animal (Ao) obtenido de 10 novillos, alimentados 5 días con 5 Kg de roca fosfórica molida y 20 Kg *Cynodon sp* y abono verde (Av) *Imperata contracta*, una gramínea reconocida por su capacidad colonizadora en bosques intervenidos. Los abonos orgánicos se aplicaron al voleo en cantidades equivalentes a 450 y 7500 Kg/ha de Ao y Av, respectivamente. 200 g de suelo proveniente de los primeros 20 cm de cada uno de los tratamientos, fueron tamizados en agua y aislaron los intervalos de tamaños: 1000-450, 450-250, <250-180, <180-125, <125-63 <63-38 y ≤38 μm. Las fracciones de suelo discriminadas así por intervalo de tamaño de partícula fueron secadas a temperatura ambiente. Los intervalos de tamaño contrastantes de las partículas seleccionadas para este trabajo fueron: 425-250, 125-63 y ≤38 μm. Un procedimiento de extracción secuencial de P, sirvió para discriminar las formas orgánicas de P, resistentes y potencialmente mineralizables, de las formas inorgánicas de P, solubles o precipitadas sobre óxidos e hidróxidos de Fe y Al. Así, las fracciones de P incluyeron: PIEA y PIEB (P inorgánico en los extractos ácido y básico, respectivamente). La diferencia del P total en ambos extractos permitió obtener las fracciones POEA y POEB (P orgánico en los extractos ácido y básico, respectivamente). El carbono orgánico (Co) total, fue determinado utilizando un analizador columbimétrico a 950 °C, lo que facilitó la combustión total de la muestra y la determinación del Co.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 muestra en primer lugar la distribución de clases granulométricas correspondientes a los tamaños: 1000-450, 450-250, 250-180, 180-125, 125-63, 63-38 y <38 μm, para el suelo de la sabana sin enmiendas orgánicas. El 43,7% del volumen total del suelo se aisló en los intervalos de tamaños de partículas 180-125, 125-63, 63-38 y <38 μm, que resultaron las partículas más enriquecidas en P al considerar que los valores de fósforo total (Pt) del suelo natural (<2000 μm) oscilaron alrededor de los 45-50 mg de P/Kg de suelo. El patrón de distribución del POEA, representó: 58,5, 58,3, 57,2 y 48,9% para los intervalos de tamaño de partículas 180-125, 125-63, 63-38 y <38 μm, respectivamente; mientras que para el POEB representó: 15,5, 16,3, 20,03 y 11,1% del P total, respectivamente. Lo anterior nos permite afirmar que más del 60% del P en este volumen de suelo se encuentra formando parte de los ácidos húmicos y fúlvicos del suelo de la sabana natural. Tanto el P total, como las fracciones de POEA y POEB, incrementaron en forma inversamente proporcional con la reducción del intervalo del tamaño de las partículas del suelo. La fracción de PIEA permaneció constante, con valores promedio de 7,3 mg de P/Kg de suelo en los intervalos de tamaño: 1000-450, 450-250 y 250-180 μm, pero sus valores relativos, mostraron una disminución desde 42,9, 31,5 y 24,2 % del P total, respectivamente en los referidos intervalos de tamaños. El patrón de distribución del Co y el Po, en los intervalos de tamaños: 1000-450, 450-250, 250-180, 180-125 y 125-63 μm, mostraron valores correlativamente altos y bajos, lo que indujo un comportamiento similar de la relación Co/Po. Los valores más altos de Co y Po, se encontraron en los intervalos de tamaños de las partículas 63-38 y <38 μm, pero la relación Co/Po, mostró valores contrastantes de 319 y 261 respectivamente, a pesar del notable incremento del Co (3%) en las partículas <38 μm, lo que a su vez coincide con la aparición de PIEB en este último intervalo de tamaño.

Tabla 1. Porcentaje de distribución de los intervalos de tamaños de partículas de un Ultisuelo de sabana y sus contenidos de P total, Co, PIEA, PIEB, POEA, POEB y relación Co/Po

Tamaño μm	%	Ptotal	PoEA	PoEB	PiEA	PiEB	Co (%)	Co/Po
1000-450	8,5	17,18	5,8	3,3	7,38	-	0,54	593
450-250	19,95	23,18	10,4	4,6	7,3	-	0,38	253
250-180	25,7	29,82	18,4	3,1	7,23	-	0,95	441
180-125	12,5	35,54	20,8	5,5	8,46	-	0,30	114
125-63	14,9	38,08	22,2	6,2	9,24	-	0,51	179
63-38	7,6	51,41	29,4	10,3	10,97	-	1,27	319
<38	8,7	193,65	94,7	21,5	62,34	14,81	3,03	261

La Tabla 2 muestra para los intervalos tamaños de partículas seleccionados 425-250, 125-63 y <38 μm , los valores de Po y Pi en extractos ácido y básico y de Co y P total, respectivamente. Resulta claro el enriquecimiento de P en los distintos intervalos de tamaños de partículas a partir de la aplicación de las enmiendas orgánicas. Los resultados muestran una tendencia clara de reducción de los valores relativos de la fracción de POEA, al comparar el tratamiento control con los suelos tratados con ambas enmiendas. Los cambios más drásticos de la fracción de POEB, ocurrieron en los intervalos de tamaño 425-250 μm , marcando diferencias de 6,4 y 8,9 mg de P/Kg de suelo entre los tratamientos de Ao y Av, respectivamente. La fracción de PIEA mostró un incremento de sus valores relativos en presencia de las enmiendas orgánicas. Los cambios más drásticos de los valores relativos de la fracción de PIEB, ocurrió en los intervalos de tamaño 425-250 y 125-63 μm , mientras que las partículas más finas <38 μm , presentaron valores relativos prácticamente constante.

El patrón de distribución del Co mostró una drástica reducción en los intervalos de tamaños 425-250 y 125-63 μm al comparar el tratamiento control con los suelos tratados con ambas enmiendas orgánicas, los cuales además produjeron cambios importantes en los contenidos de Co, Po y concomitantemente de la relación Co/Po. En general, los contenidos de Po total mostraron un incremento en sus valores absolutos, que a su vez, representaron una reducción de sus valores relativos, al comparar el tratamiento control con las enmiendas orgánicas.

Tabla 2. Fracciones de P orgánico e inorgánico, Co y relación Co/Po en intervalos de tamaños de partícula de suelo tratados o no con abonos orgánicos. Letras diferentes indican diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$). Letras mayúsculas y minúsculas indican diferencias entre los intervalos de tamaños y un mismo tratamiento y entre los tratamientos para un mismo intervalo de tamaño, respectivamente.

Tratamientos	S			Av			Ao		
	450-250	125-63	<38	450-250	125-63	<38	450-250	125-63	<38
Clase granulométrica	Arena gruesa	Arena fina	Limo-arcilla	Arena gruesa	Arena fina	Limo-arcilla	Arena gruesa	Arena fina	Limo-arcilla
P total (ppm)	31,6 (2,2) Cc	53,4 (2,6) Bc	194,1 (2,7) Ac	42 (1,4) Cb	71 (2,3) Bb	221,3 (2,1) Ab	46,3 (1,2) Ca	82,7 (3,0) Ba	250,3 (4,1) Aa
Po EA (ppm)	18,8 (0,6) Ca	31,2 (2,3) Bb	91,5 (3,9) Ac	15,0 (1,2) Cb	32,9 (2,0) Bab	105,1 (3,9) Ab	16,3 (0,8) Cab	34 (1,7) Ba	109,4 (3,9) Aa
% P total	59,5	58,4	47,1	35,7	46,3	47,5	35,2	41,1	43,7

Po EB (ppm)	3,2 (1,0) Cc	7,6 (1,9) Bc	23,7 (3,7) Ab	12,8 (1,6) Ba	12,5 (2,3) Bb	24,1 (1,3) Ab	10,2 (1,4) Cb	16 (2,5) Ba	28,4 (3,2) Aa
% P total	10,1	14,2	12,2	30,5	17,6	10,9	22,0	19,3	11,3
Pi EA (ppm)	7,6 (0,5) Cc	10,9 (0,2) Bc	62 (1,2) Ac	12,2 (0,7) Cb	18,7 (1,1) Bb	74,8 (2,8) Ab	15,4 (0,7) Ca	21,6 (0,6) Ba	92,6 (1,7) Aa
% P total	24,0	20,4	31,9	29,0	26,3	33,8	33,3	26,1	36,9
Pi EB (ppm)	0,7 (0,2) Cc	3,3 (0,7) Bc	15,3 (0,7) Ac	2 (0,6) Ca	5,1 (0,9) Bb	17,2 (1,0) Ab	3,3 (0,4) Bc	10 (0,6) Ba	18,8 (1,2) Aa
% Pt	2,2	6,2	7,9	4,7	7,2	7,8	7,1	12,1	7,5
Σ P total (ppm)	30,3	52,9	192,6	42,0	69,3	221,2	45,2	81,7	249,1
%Pt recuperado	95,8	99	99,2	100	97,6	99,9	97,7	98,7	99,5
Σ Po (ppm)	22	38,8	115,2	27,85	45,4	129,2	26,5	50	137,8
% Po total	69,6	72,6	59,4	65,9	63,9	58,2	57,3	60,4	55
Co (ppm)	8.178 (1851) Ba	13.158 (708) Ba	31.488 (1479) Aa	2.546 (474) Bb	7.093 (787) Bb	32.349 (1147) Aa	2.682 (462) Cb	9.049 (1177) Bab	29.018 (6277) Aa
Co/Po	372	339	273	91	156	250	101	181	211

CONCLUSIONES

Las enmiendas orgánicas indujeron cambios en el patrón de acumulación del Po y Co en los intervalos seleccionados de tamaños de las partículas del suelo. El efecto de las enmiendas orgánicas sobre la relación Co/Po en los intervalos de tamaño: 425-250 y 125-63 μm fue más drásticos que en las partículas <38 μm . En estos suelos las pérdidas aceleradas de la fracción arcilla ha sido bien documentada. Este proceso de erosión produce una alta porosidad que facilita la infiltración interna y en muchas ocasiones se produce un sellado que a su vez, promueve un considerable lavado superficial, incrementando pérdidas por escorrentía superficial.

Los resultados enfatizan la importancia de la protección física de las partículas más finas del suelo y la necesidad de inducir cambios en el estado de agregación de estas partículas para limitar las pérdidas aceleradas de la fracción del suelo más enriquecida y de esta forma conservar la fertilidad natural en estos suelos. La mineralización del Po ocurrió principalmente en los intervalos de partículas más grandes en contraste con los fenómenos de inmovilización de P que parecen predominar en los intervalos de las partículas más pequeñas.

BIBLIOGRAFÍA

- Agbenin, J. O., E. N. Iwuafor y B Ayuba. 1999. A critical assessment of methods for determining organic phosphorus in savanna soils. *Biol Fertil Soils*. 28: 177-181.
- Bowman, R. A. 1989. A sequential extraction procedure with concentrated sulfuric acid and dilute base for soil organic phosphorus. *Soil Science Society of America Journal*. 53:2:362-366.
- Bowman, R. A y J. O. Moir. 1993. Basic EDTA as an extractant for soil organic phosphorus. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57:1516-1518.
- Bowman, R. A and C. V. Cole. 1976. An exploratory method for fractionation of organic phosphorus from grassland soils. *Soil Science Society of America Journal*. 125: 2. 95-101.

- Bowman, R. A. 1989. A sequential extraction procedure with concentrated sulfuric acid and dilute base for soil organic phosphorus. *Soil Science Society of America Journal*. 53:2:362-366.
- Enwezor, W. O. 1968. Significance of the C: Organic P ratio in the mineralization of soil organic phosphorus. *Soil Science*. 100:1:61-65.
- Guzel, N. y H. Ibricki. 1994. Distribution and fractionation of soil phosphorus in particle-size separates in soils of Westerns Turkey. *Commun. Soil. Sci. Plant. Anal.* 25:17-18:2945-2958.
- Iyamuremye F., R. P. Dick y J. Baham. 1996. Organic amendments and phosphorus dynamics: I. Phosphorus chemistry and sorption. *Soil Sci.* 161:7:426-435.
- Koper, J. y A Piotrowska. 1997. Phosphatase activity and C/organic phosphorus ratio as the indexes of changes of organic phosphorus compounds in a soils from Mochelek (Poland). *The role of humic substances in the ecosystems an environmental protection*. 961-966.
- López-Hernández, D. y A. Ojeda. 1996. Alternativas de manejo agroecológico de los suelos de las sabanas al norte de Suramérica. *Sociedad Venezolana de Ecología. Ecotrópicos* 9:2:101-117.
- Makarov, M., L. Haumaier, W. Zech y T. Malysheva. 2004. Organic phosphorus compounds in particle-size fractions of mountain soils in the northwestern Caucasus. *Geoderma*. 118:101-114.
- Mehta, N. C. y J. O. Legg. 1953. Determination of organic phosphorus in soils: I. Extraction Method. *Soil Phosphorus Research Project of the North Central Region. Iowa*.
- Murphy, J. y J. Riley. 1962. A Modified single solution method for determination of phosphate in natural waters. *Ana. Chim. Acta* 27:31-36.
- Ojeda A. y D. López Hernández. 2000. Dinámica de las fracciones de fósforo disponible en un ultisol de sabana tratado con distintos abonos verdes. *Ecología Latinoamericana. Actas III. Congreso Latinoamericano de Ecología. Publicado por La Universidad de los Andes. Cons. Publ. CDCH. Mérida*.
- Olsen, S. y L. Somers, L. 1982. Phosphorus. In: A.L. Page, R.H. Miller and D.R. Keeney (Eds.) *Methods of Analysis. Agronomy Am. Sic. Agron.* 9:401-430.
- Pérez, M. 2002. Alternativas en el manejo agroecológico y sucesión temprana en sabanas de drenaje interno rápido, ubicadas al norte del estado Amazonas". *TEG. Escuela de Biología. Facultad de Ciencias. U.C.V.*
- Sanzano, A. 2001. Relación de enriquecimiento en carbono y fósforo y tamaño de partícula de sedimento erodado en suelos con distinto manejo.
- Saunders, W. y E. Williams. 1955. Observations on the determination of total organic phosphorus in soils. *J. Soil Sci.* 6:254-267.
- Solomon, D., J. Lehmann, T. Mamo, F. Fritzsche y W. Zech. 2002. Phosphorus forms and dynamics as influenced by land use changes in the sub-humid Ethiopian highlands. *Geoderma*. 105:21-48.

IMPACTO DE UNA EXPLOTACIÓN MINERA DE U EN LA DISTRIBUCIÓN DE METALES PESADOS EN SUELOS

Egido Rodríguez J.A y González Hernández M.I.

*Unidad Docente de Edafología y Química Agrícola. Universidad de Salamanca. (España).
<jaero@usal.es>*

IMPACT OF U MINING ACTIVITIES ON THE DISTRIBUTION OF METALS IN SOILS

Abstract

The impact on soils and water of the mining activities of the province of Salamanca (Spain) is studied. Soil pollution by metals is detected, because of their contents are higher than other values of reference in Europe, specially by Ni, Co, and Cd. Nevertheless, this metal contamination should be considered mostly of natural origin, influenced by the geological background. There is not environmental risk, because there are not significant amounts of available metals in soils, including U; this fact points out the soil function as purifier. Nevertheless, because of the water acidity, the use of this water in agriculture irrigation should be avoided.

Key words: *Uranium, Metals, Soil pollution, Water contamination, Mining.*

INTRODUCCIÓN

Las explotaciones mineras a cielo abierto ocasionan una mayor alteración desde el punto de vista de la restauración de terrenos, debido a que la extensión de las superficies afectadas es bastante mayor que en las explotaciones subterráneas, como consecuencia de la excavación de grandes huecos en el terreno, y la necesidad de disponer de grandes espacios para almacenar todos los materiales estériles. Por otra parte, si no se lleva a cabo un adecuado control de los desechos originados, fácilmente se pueden contaminar los suelos y agua cercanos, causando un grave y peligroso impacto en las formas de vida existentes, pudiendo afectar a la cadena trófica.

La contaminación por metales pesados con su considerable impacto sobre el suelo es causada en su mayor parte por las actividades mineras (Alloway, 1990). En determinadas circunstancias, estos contaminantes son muy solubles y fáciles de transformar, de manera que están biodisponibles en el suelo y en aguas cercanas. superficiales o de infiltración y pueden pasar a animales y vegetales, causándoles graves efectos tóxicos (Navarro et al, 2004).

El presente trabajo se planteó teniendo en cuenta la peligrosidad de estos contaminantes para todas las formas de vida, así como, el hecho de que una de estas instalaciones mineras (aunque cerrada, y en fase de restauración) se encuentra ubicada en la provincia de Salamanca, próxima al río Águeda, y muy cerca de asentamientos humanos.

Partiendo de este hecho, se propuso analizar las características físicas y químicas de los suelos de esta zona y de los depósitos de estériles que han sido revegetados, así como de las aguas almacenadas en las cortas dentro de la instalación minera. El objetivo de este trabajo es el de conocer el impacto producido por los metales pesados procedentes de la explotación minera sobre las características edáficas e hidrológicas de la zona.

MATERIALES Y MÉTODOS

La zona de estudio se ubica dentro de las instalaciones de la que fuera una mina de Uranio a cielo abierto donde actualmente se están haciendo labores de restauración en sus terrenos. Se encuentra localizada al oeste de la provincia de Salamanca a 90 Km. de la capital y aproximadamente a 10 Km. de Ciudad Rodrigo, en los términos municipales de Saelices el Chico y Carpio de Azaba, y conocida como mina Fe. La mineralización del Uranio en esta zona ha sido fechada entre el Precámbrico superior y el Cámbrico inferior y estos yacimientos de Uranio se encuentran entre metasedimentos del "Complejo Esquistos Grauváquico (CEG)".

Los análisis mineralógicos y geoquímicos de los minerales realizados en la mina Fe, han detectado la presencia de metales pesados que permiten hacer una clasificación por zonas:

1) Una superior oxidada con límite inferior entre 2 y 18 m de profundidad que muestra una gran abundancia de Fe(III) e hidróxidos de Fe y Mn (incluyendo algunas veces Mn, Ni o Al) y óxidos de Mn y Pb. Los oxihidróxidos de Fe contienen importantes cantidades de Ti, Cu y Zn, con menos concentraciones de Cr, U y P. Los oxihidróxidos de Fe y Mn tienen cantidades variables de Co, Ni y Ba, estando todos ellos en pequeñas cantidades (nivel traza) (Pérez del Villar L. et. al., 2002).

2) La zona de transición (redox), desde un punto de vista geoquímico, está enriquecida en Fe, Cu, Ag, Ni, Zn, Se y U como se espera en las zonas supergénicas enriquecidas (Pérez del Villar L. et. al., 2002). El 60% de las pizarras carbonáceas están contaminadas con Cu, Ni y Zn. Los suelos desarrollados sobre estos materiales cuando la topografía lo permite podemos clasificarlos como *Cambisoles dístricos*.

Toma de muestras

Se recogieron varias muestras de la parte más superficial del suelo, y a dos profundidades, así como de las escombreras, no obstante, por su representatividad se trabajó solo con las siguientes :1) y 2) Suelo junto a escombrera Fe 3-1 (junto al río) (0-10) y (10-20) cm respectivamente; 3) y 4) Suelo junto a escombrera Fe 3-2 (0-10) y (10-20) cm respectivamente; 5) y 6) Suelo junto a escombrera Fe 3-3 (0-10) y (10-20)cm respectivamente; 7) Escombrera Fe 3-1 reforestada con pinos *P. Pinaster*; 8) Escombrera Fé 3-2; 9) Escombrera Fe 3-3 reforestada con encina *Q. Ilex*; 10) y 11) Suelo casas de Sageras testigo, (0-10) y (10-20) cm respectivamente.

Analogamente, se tomaron muestras de agua de diferentes partes de la zona, con la finalidad de analizar su contenido en metales pesados y acidez, y así, hacer una comparación con los valores obtenidos para los suelos cercanos. Se recogieron siete muestras representativas: cinco de depósitos artificiales con aguas procedentes de lixiviación y de la instalación minera, y dos de depósitos naturales (muestras 2 y 4) que sirven como testigo. Son las siguientes:1) Dique BRV; 2) Arroyo de Sageras (testigo); 3) Corta Fe 3; 4) Dique Majuelo (testigo); 5) Balsa cerca de la escombrera Fe 3-1 (junto al río); 6) Caballón superior de la escombrera Fé 3-1; Dique 3,

Análisis de laboratorio

Las muestras de suelos recogidas en campo fueron analizadas en el Laboratorio de Edafología (Facultad de Ciencias Agrarias y Ambientales) y en el Servicio General de Análisis Químico Aplicado de la Universidad de Salamanca. La metodología seguida, fue la habitual del laboratorio de Edafología, destacando la determinación de C, N y S mediante el analizador LECO 2000 y la de los metales pesados por Absorción atómica y por ICP

A las muestras de agua se les determinó el pH en el laboratorio de Edafología y el contenido de metales pesados en el Servicio General de Análisis Químico Aplicado mediante *ICP*.

RESULTADOS

Los resultados de los análisis realizados a las muestras de suelo y agua se presentan en varias tablas en donde se indica: el número de la muestra, según los listados anteriores de los sitios estudiados.

Así mismo se calculó el Índice de contaminación (PI= *Pollution index*) para algunos elementos de acuerdo con la expresión matemática (Kwang-Koo Kim, Kyoung-Woong Kim et al, 2001):

$$\frac{\sum (\text{Concentración total del elemento} / \text{Nivel tolerable del elemento})}{\text{Número de elementos}}$$

Dónde los niveles tolerables para Zn, Pb, Cu y Cd son 300, 100, 100 y 3,0 µg/g respectivamente. Este índice en nuestro caso nunca superó el valor de 1,0.

DISCUSIÓN

Una vez analizados los resultados obtenidos en el laboratorio en cuanto a sus características físicas físico-químicas, se encontró que no hay diferencias sustanciales entre el suelo testigo –casas de Sageras- y el resto de suelos situados cerca de las escombreras, así como en las muestras de los depósitos de estériles que han sido revegetadas.

El pH de todos los suelos estudiados es similar con una ligera tendencia a la acidez. Solamente aparecen diferencias en algunas de las muestras de escombreras (referencias 7 y 8) que tienden más a la

neutralidad, debido a la presencia de carbonatos calcáreos como impurezas presentes en las capas metamorizadas (Martín-Izard, 2002). Estas escombreras son las más antiguas pues, una de ellas (muestra 7) está reforestada con pinos de porte medio, por lo que el material está sufriendo procesos de edafización. Estos resultados de pH, consecuencia del grado de saturación del complejo de cambio, donde domina el Mg, provocan que los metales pesados estén muy escasamente disponibles en esta zona, ya que, estos valores impiden que se solubilizan y por lo tanto haya movilidad.

Tabla 1. Características fisicoquímicas de las muestras de suelos y escombreras.

Número	Arena total %	Limo %	Arcilla%	C %	N %	C/N	pH H ₂ O	C.I.C. cmol/Kg
1	59,0	35,9	5,0	2,72	0,21	13,2	5,89	12,3
2	65,1	31,4	3,5	0,97	0,09	11,2	5,74	7,6
3	44,1	49,0	6,9	2,31	0,21	11,1	5,31	8,9
4	43,1	51,4	5,6	1,11	0,12	9,1	5,17	10,2
5	54,5	35,0	10,5	0,62	0,06	10,6	5,56	14,6
6	35,5	51,7	12,9	0,59	0,05	11,1	5,59	17,9
7	26,4	65,0	8,7	0,66	0,06	11,4	6,59	14,1
8	53,6	32,4	14,0	0,51	0,05	11,1	7,17	13,5
9	34,4	53,4	12,2	0,82	0,07	11,1	4,56	13,0
10	40,6	49,7	9,7	5,26	0,40	13,1	5,54	21,8
11	40,2	50,5	9,3	1,68	0,13	12,8	4,83	13,6

Tabla 2. Elementos totales referidos a suelo total en mg Kg⁻¹

Número	Cu	Cd	Zn	Pb	Cr	Ni	Co	U
1	42,9	4,8	85,8	19,1	25,3	59,6	8,6	4,3
2	34,4	4,9	78,7	17,7	23,6	60,5	7,9	1
3	48	4,8	96	15,4	37,4	81,6	13	3,8
4	54	4,9	122,6	24	58,9	141,7	22,1	1,5
5	34,6	4,9	79,1	20,8	25,7	72,2	12,4	5,4
6	64,3	4,9	123,7	23,8	37,6	126,7	18,3	20,3
7	69,2	4,9	148,3	32,1	55,4	157,2	25,2	4,4
8	49,6	5	79,3	23,3	19,3	64,9	11,4	7,9
9	73,9	4,9	147,9	28,6	49,3	140,5	25,1	72,5
10	45,5	4,5	90,9	18,2	42,3	175,9	16,8	5
11	48,5	4,9	87,4	16,5	35,4	76,2	14,1	4,4
MEDIA	51,4±13,0	4,9±0,13	103,6±27,1	21,8±5,2	37,3±13,3	105,2±43,5	15,9±6,1	11,9±20,8
COVAR	0,25	0,02	0,26	0,23	0,36	0,41	0,39	1,7

El contenido de Fe y Mn tanto asimilable como total en las muestras de suelo es muy superior a los que presentan los demás elementos, con valores que oscilan entre 23,6 y 52,4 g kg⁻¹ para el Fe, y 0,29 a 1,08 g kg⁻¹ para el Mn, debido a las características del material original y a que son elementos “fundamentalmente edáficos”, por lo que es normal encontrarlos en el suelo en mayores proporciones, sin alcanzar niveles de toxicidad.

En lo referente al contenido en metales pesados, se encontró que algunas de las muestras de suelo sobrepasan los valores del testigo (Casas de Sageras), lo que indica que los sitios de donde proceden sufren “contaminación minera”, es decir, contaminación originada por los procesos extractivos del U. Otras muestras presentaron un contenido en metales pesados igual o menor que el suelo testigo (muestras 10 y 11); no obstante, estos valores en muchos casos son superiores a los permitidos para un suelo de uso agrícola, existiendo en este caso una “contaminación natural” debida a los materiales y procesos de formación edáfica.

Para conocer el grado de contaminación de los suelos de los terrenos de la explotación minera de Ciudad Rodrigo se determinaron los valores de referencia según el criterio de IHOBE (1998), (Tabla

3), y se compararon con los valores de países europeos y de algunas comunidades autónomas de España para los metales pesados estudiados.

De esta manera, el estudio pormenorizado de los elementos es el siguiente:

- **Cu** Con respecto al suelo que sirve como testigo (10 y 11), las muestras 4 y 6 –suelos- y las 7, 8 y 9 –escombreras- presentan valores más altos. Se observa, respecto a este elemento que la zona presenta tanto contaminación natural, ya que el valor de referencia está por encima de los de algunos países y comunidades de España, como contaminación minera, cuando los valores de las muestras sobrepasan a los del testigo (10 y 11)-.

Tabla 3 . Niveles de referencia para los metales pesados en mg Kg⁻¹

	Cu	Cd	Zn	Fe	Mn	Pb	Cr	Ni	Co	U
VR	77,4	5,1	157,8	59274,8	1181,0	32,2	63,8	192,2	28,2	53,4
VR B.	17	0.8	62			40	37	9		
VR Gal.	20-25	1	340-440				60-70	75-100	8_17	
VR H	36	0.8	140			85	100	35	20	
VR Anda.	100	2	200			70	100	40	20	
VR D	100	3	300			100		50		
VR Cat.	55	1.5	178					49	10	

VR: valores de referencia obtenidos; B= Bélgica(BUHABTGG, 1995); Gal.= Galicia (CICDXI.XG, 1997; H= Holanda (NMHPPE,1994); And. = Andalucía (CMAJA, 1999); D= Alemania (Barth yHermite, 1987); Cat.= Cataluña (Busquet, 1997)

- **Cd** Todas las muestras presentan valores similares a los del suelo testigo, por lo que no hay contaminación minera. Sin embargo el valor de referencia sobrepasa a todos los reseñados, incluso a los niveles de intervención de Alemania, Bélgica y Canadá. Por tanto, existe una contaminación natural de este elemento, al haber en la zona una cantidad total mayor que la permitida.
- **Zn** Algunas de las muestras sobrepasan los valores del suelo que sirve como testigo: 3, 4 y 6 -suelos- y 7 y 9 –escombreras-, por lo que en éstas existe contaminación por este elemento de tipo minero. El valor de referencia supera a los de Bélgica y Holanda.
- **Pb** Con respecto al contenido total de elementos, las muestras 1, 4, 5 y 6 –suelos- y 7 y 9 –escombreras- superan los valores del suelo testigo –casas de Sageras-, lo que significa que presentan contaminación de este elemento ocasionada por la actividad minera. Sin embargo el valor de referencia no sobrepasa a ninguno de los valores reseñados.
- **Cr** Los valores de las muestras 4 –suelo-, 7 y 9 –escombreras- sobrepasan a los del testigo, significando con ello la existencia de contaminación artificial en los sitios de donde proceden. El valor de referencia sobrepasa únicamente al de Bélgica.
- **Ni** Ningún valor del contenido total de este elemento sobrepasa a las muestras testigo -de hecho la muestra 10 es la que tiene el mayor contenido. No obstante, se presenta una contaminación natural en la zona ya que el valor de referencia supera ampliamente a todos los de la bibliografía, así mismo sobrepasa a los niveles de intervención, de Bélgica, Canadá e Italia.
- **Co** En lo referente a su contenido total en las muestras, algunas sobrepasan a los valores del suelo testigo: 4 y 6 –suelos- y 7 y 9 –escombreras-, existiendo con ello contaminación minera en éstas. El valor de referencia supera a los reseñados en la bibliografía.

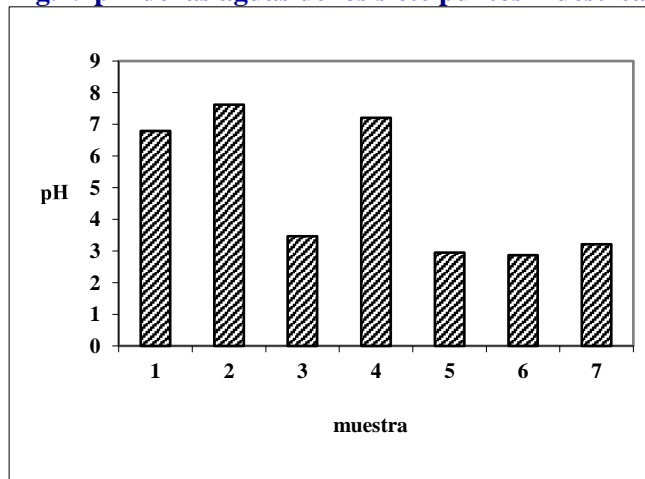
Lo anterior se refiere al contenido total de estos elementos en los suelos, pero tratándose del contenido asimilable no se presentan niveles potencialmente peligrosos para ninguno de ellos.

- **U** No se encontraron niveles de referencia e intervención para la cantidad total de este elemento en suelos agrícolas debido en parte, a que no es muy común como contaminante; sin embargo, hemos observado que existe contaminación en algunas de las zonas consideradas en este estudio. En ninguna de las muestras se detectaron indicios de U asimilable debido a que se encuentra retenido en su totalidad. De igual forma, el contenido total de U es muy bajo y con cifras parecidas en todas las muestras, exceptuando la 9 (escombrera Fe 3-3 reforestada con encina) que tiene los contenidos totales más altos debido posiblemente a que se trate de una de las primeras escombreras hechas con el remanente del proceso de extracción cuando solo se hacía en la primera planta (*ELEFANTE*) y no se contaba con la tecnología para agotar el

mineral de todas las fracciones de piedras que lo contenían, por lo que se detecta todavía U en ellas. Así mismo, la muestra 6 -suelo junto a escombrera Fe 3-3 (10-20 cm)- presenta el segundo valor más alto claramente diferenciado de los demás. En este caso, el alto contenido total de U es consecuencia de la lixiviación de la escombrera Fe 3-3 que se encuentra ubicada justo al lado de donde se tomó la muestra de este suelo. El hecho de que el horizonte subsuperficial –muestra 6 (10-20 cm)- presente valores de este elemento mayores que el superficial –muestra 5 (0-10 cm)- se debe probablemente a que contiene más arcilla y limo (Tabla 1) lo que hace que el U se retenga en una cantidad considerablemente mayor.

Se observa poca cantidad de S en las muestras de suelo a pesar de que el material de origen es la Pirita (FeS_2). Puede deberse a la rápida lixiviación de los sulfatos formados.

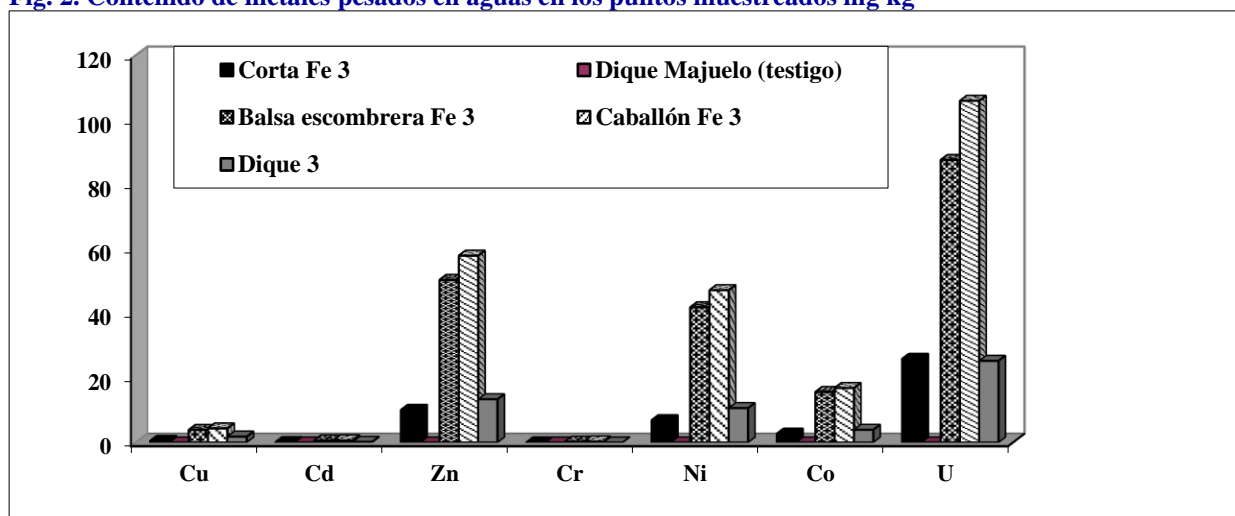
Fig.1. pH de las aguas de los siete puntos muestreado:



En lo referente a los resultados de los análisis químicos realizados a las muestras de agua, se pone de manifiesto que existe una diferencia considerable entre los valores tanto de acidez como del contenido en elementos pesados dependiendo de la naturaleza del depósito. Las aguas de los depósitos naturales (muestras 2 y 4) (arroyo de Sageras y dique Majuelo) y las del depósito con las aguas tratadas (muestra 1, dique BRV) tienen un pH que ronda la neutralidad.

El primer caso es probable que se deba a que en la zona donde se localizan estos depósitos naturales no se presente oxidación de la Pirita o que ésta no sea lo bastante considerable para que los sulfatos originados por su oxidación alteren los valores de pH de las aguas cercanas como sucede en los demás depósitos (todos artificiales).

Fig. 2. Contenido de metales pesados en aguas en los puntos muestreados mg kg^{-1}



En lo que respecta a su contenido de metales pesados, los análisis revelaron que las aguas ahí contenidas están exentas de estos elementos. Lo anterior se puede deber a la localización de estos depósitos, ya que, se encuentran en los extremos de los terrenos de la mina, lejos de las plantas de

extracción y de las menas perforadas, además que no están en contacto con ningún tipo de vertido procedente de la explotación del mineral. Por otra parte, el dique BRV es un depósito artificial que contiene las aguas que han pasado por los diferentes procesos de las plantas extractivas, pero éstas han sido tratadas químicamente para corregir su acidez y así eliminar su posible contenido en metales pesados. Las aguas de los otros depósitos artificiales (que se localizan en diferentes áreas de los terrenos de la mina entre las escombreras y plantas extractivas) no han recibido ningún tipo de tratamiento, por lo que tienen un pH muy ácido y en consecuencia, contienen elementos pesados en cantidades que superan los niveles permitidos para utilizarse como agua de riego, véase Tabla 3.

CONCLUSIONES

1) En la totalidad de las muestras de suelo no se encontraron metales pesados de forma asimilable o disponible en cantidades importantes debido a los valores de pH próximos a la neutralidad ; por lo que, no presentan peligrosidad para afectar al Medio Ambiente.

2) No se detectaron indicios de Uranio (U) asimilable ni en suelos ni en escombreras. Además, al contrario de lo que pudiera sospecharse, las cantidades totales de este elemento son muy bajas debido a que se extrajo casi la totalidad de este elemento de la zafra (piedras) que lo contenía por los procesos de las plantas extractivas. Como excepción las muestras 6-suelo junto a escombrera Fe 3-3 (10-20 cm)- y 9-escombrera Fe 3-3 reforestada con encina- con contenidos considerablemente más altos que las demás .

3) Los elementos totales analizados superan en muchos de los casos a los del suelo testigo, por lo que existe contaminación artificial ocasionada por los procesos mineros en la zona; prueba de ello es que las muestras de las tres escombreras (muestras 7, 8 y 9) son las que presentan valores superiores al testigo. También hay que considerar contaminación natural, al comparar los valores obtenidos con los niveles de referencia europeos.

4) Las aguas cuyo pH es muy ácido (depósitos artificiales no tratados) no son recomendables como agua de riego, debido a los valores que presentan los metales pesados estudiados en ella.

AGRADECIMIENTOS

Deseamos expresar nuestro agradecimiento por la valiosa ayuda prestada para la realización de este trabajo a ENUSA y, en especial, al geólogo D. Javier Ruiz, por su colaboración en el apartado bibliográfico, así como en la visita detallada de la explotación.

BIBLIOGRAFIA

- ALLOWAY, B.J. (1990). Heavy metals in soils. Willey -Sons New York. 1990
- BOTH, R.A. et.al. (1994) "The origin of breccia-hosted uranium deposits in carbonaceous metasediments of the Iberian Peninsula: U-Pb geochronology and stable isotope studies of the Fé deposit, Salamanca province, Spain". Economic Geology vol. 89 pp. 584-601
- KWANG-KOO KIM, KYOUNG-WOONG KIM (2001)
- MARTÍN IZARD, A. et.al. (2002) "The FE deposit, west-central Spain: tectonic-hydrothermal uranium mineralization associated with transpressional faulting of alpine age". The Canadian Mineralogist. Vol. 40, pp. 1505-1520 (2002).
- NAVARRO, A.; COLLADO, D.; CARBONELL, M.; SANCHEZ, J.A. (2004) "Impact of mining activities on soils in a semi-arid environment: Sierra Almagrera district, SE Spain". Environmental Geochemistry and Health 26: 383-393
- PÉREZ DEL VILLAR, L. et. al. (2002) "The uranium ore from Mina Fe (Salamanca, Spain) as a natural analogue of processes in a spent fuel repository". Chemical Geology 190 pp. 395-415
- RUIZ, J. *et al.* "La producción de concentrados de uranio en España. Las explotaciones mineras de ENUSA en Ciudad Rodrigo (Salamanca)". Rocas y minerales no. 304 pp. 2-13 (1997).

CONTAMINACION DE PLOMO EN SUELOS DE LA CIUDAD DE VETAGRANDE (MÉXICO)

Escobar-León M.C., Manzanares-Acuña E., Vega-Carrillo H.R., Salas-Luévano M.A. y
Letechipía de León C.

Cuerpo Académico de Radiobiología Unidades Académicas de ¹Agronomía, ² Estudios Nucleares, ³Veterinaria y Zootecnia, ⁴Ing. Eléctrica, ⁵Matemáticas Universidad Autónoma de Zacatecas Apdo. Postal 336, Zacatecas 98000 (México). Buzón electrónico: < emanz_44@yahoo.com.>

Soil lead contamination in Vetagrande town, Mexico.

Lead concentration in soils has been measured in Vetagrande town (Zacatecas, Mexico). Eighty nine soils samples were analyzed to measure the Pb concentrations, sampling sites are related to mining tails and mining activities. In Vetagrande town mining industry has been carried out in the last 450 years, being this activity the main source of heavy metals contamination- The natural mineral structure, as well as the mineral crushing plant, still operational, have a strong influence in lead concentrations. Pb levels in soils were found from 8 to 7730 $\mu\text{g Pb-g}^{-1}$, 28.1% of soil samples have less than 400 $\mu\text{g Pb-g}^{-1}$, while 71.9% is above 400 $\mu\text{g Pb-g}^{-1}$ which is the maximum level recommended by EPA for residential use of soil.

Key words: Lead contamination, edaphic lead, lead biodisponibility, Vetagrande Mexico.

INTRODUCCIÓN

Vetagrande se localiza a 22° 49' 50" de latitud norte y 102° 33' 42" de longitud oeste, a 2600 msnm. Su principal actividad es la minería, que ha depositado residuos del proceso de beneficio de los minerales metálicos de interés, llamados jales, en áreas ubicadas en torno a la población.

La contaminación por metales pesados es un tema vigente en el campo de las ciencias ambientales, así como en el terreno de la salud pública. Varios estudios señalan que las zonas mineras deben ser consideradas como potencialmente peligrosos (Mejía et al., 1999) y deben ser vigiladas, ya que es probable que se manifieste la biodisponibilidad de los metales pesados generando riesgo de intoxicación para la población (Gomaa et al., 2002).

El impacto de los metales pesados de origen antropogénico en el medio ambiente ha sido objeto de estudio en varias investigaciones, en particular se reconoce al Pb como uno de los contaminantes ecotoxicológicos más importantes (Komarnicki, 2000). El Pb biodisponible en el ambiente se reconoce como un problema de salud importante, lo que hace necesaria la intervención para prevenir los efectos tóxicos; particularmente en los infantes y en las mujeres gestantes y en período de lactancia (Lawendon et al., 2001; Gomaa et al., 2002). El suelo es uno de los recursos más valiosos que se deben proteger, éste es un cuerpo natural, producto de la intemperización de las rocas y la transformación de la materia orgánica. Cada suelo, dependiendo de sus características, realiza funciones dentro de los ecosistemas de los que forma parte y por lo tanto adquiere potencial o capacidad de rendir un bien o un servicio (MHSA, 2001).

El desarrollo de los sistemas de información geográfica (SIG) y la aplicación de la geoestadística ha dado un impulso al análisis de la distribución espacial aplicada a la ecología y a las ciencias ambientales. Un SIG es un conjunto de programas informáticos que sirven para captar, almacenar, recuperar, transformar, mostrar y analizar diversos tipos de datos espaciales (Lin et al., 2001). El propósito de este estudio fue identificar sitios de distribución y concentración de Pb en suelo, en la población de Vetagrande.

MATERIAL Y MÉTODOS

Un total de 89 muestras del suelo se tomaron de la periferia y de sitios comunes de Vetagrande. Las muestras se secaron a 40 °C por 40 horas, se tamizaron (< 325 μm), homogenizaron y pesaron. La cantidad total de plomo en el suelo fue medida por espectrometría de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva, en un *MiniPal* modelo PW4025 de *Philips Analytical* (Mielke y Reagan, 1998), con un accesorio de gas helio. Los espectros de rayos X fueron analizados con el software del *MiniPal II*, cada muestra se midió 5 veces y se obtuvo el promedio de la concentración de plomo. Los valores de plomo se ubicaron en un mapa mediante los sistemas *ArcGIS 8.3* y *ArcView 3.2^a* utilizando fotografías aéreas

de la localidad obtenidas por el Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI). Se elaboró un mosaico digital a partir de las fotografías aéreas, se utilizaron puntos de control visibles en ellas y después se georreferenciaron sus coordenadas en campo por medio del sistema de posicionamiento global mejor conocido por sus siglas en inglés “GPS”, para minimizar el error se tomaron alrededor de 11 puntos por fotografía.

Para la interpretación estadística de la distribución de Pb en suelo se utilizó el método geoestadístico GSTAT: Win32/MinGW versión 2.4.1 (*Gstat*), <http://www.gstat.org>.

Con las muestras y el programa *Gstat*, se construyó la capa de información de rangos de concentración de Pb y la estimación de la varianza se hizo mediante el método de *Kriging*.

Se construyeron los mapas temáticos en base a la información obtenida en campo mediante el programa Auto-CAD 2000.

RESULTADOS

La concentración de plomo en suelo varía de 8 y 7672 $\mu\text{g g}^{-1}$, siendo el promedio 1397 $\mu\text{g g}^{-1}$. Considerando la normatividad internacional de referencia se establecieron rangos para el análisis de los resultados que se muestran en la tabla 1.

Tabla 1.- Rangos de la concentración de Pb en suelo

Rango de Pb en suelo [$\mu\text{g g}^{-1}$]	No. de muestras	%
0 - 200	20	22,5
200 - 400	5	5,6
400 - 1000	27	30,3
1000 - 2000	19	21,3
> 2000	18	20,2
Total	89	100

La concentración de Pb en suelo de las 89 muestras de suelo se muestra en el mapa número 1. La distribución de los valores por rangos permite observar que el mayor número de muestras está concentrado en el rango de 400 a 1000 $\mu\text{g g}^{-1}$. Considerando que los rangos son: 0-200 $\mu\text{g g}^{-1}$, 200-400 $\mu\text{g g}^{-1}$, 400-1000 $\mu\text{g g}^{-1}$, 1000-2000 $\mu\text{g g}^{-1}$ y > 2000 $\mu\text{g g}^{-1}$, los colores representan los rangos establecidos.

La línea azul (354), azul fuerte (500), rosa (1000) y gris (2000) describen la calidad o certeza de la estimación, permitiéndonos definir los intervalos de confianza. La línea rosa (1000), que circunda el área de la ciudad, indica que en esa parte existen $\pm 1000 \text{ mg kg}^{-1}$. Se identificaron las áreas de depósito y de infraestructura de residuos mineros en Vetagrande en el mapa No.5, detallándose la ubicación de los depósitos de jales, terreros, tiros, planta de trituración, planta de beneficio donde son procesados los minerales, presa de jales y la veta que atraviesa la parte sur del poblado.

Se contrastaron los niveles de concentración de Pb en el suelo de la población, determinados en el presente estudio, con los valores fuera de norma en la sangre de los habitantes de la comunidad, obtenidos en el 2004, y que se pueden observar en el mapa No.6, pudiendo identificarse que existe una asociación entre ambas determinaciones.

El 71.9% de las muestras colectadas tiene un nivel de plomo mayor a 400 $\mu\text{g g}^{-1}$ y el 28.1% de ellas tienen un nivel menor a este. Los resultados de la Tabla 1., indican que el 20.2% de las muestras tienen un valor por arriba de 2000 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Los resultados por áreas muestreadas se expresan en la tabla No.2, donde se observa que el jardín de niños tiene un valor promedio de plomo de 1901 $\mu\text{g g}^{-1}$. En la zona centro de la población se encontró un valor promedio de 724 $\mu\text{g g}^{-1}$ y con un 69.23% de valores de plomo mayor a 400 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Se estableció la distribución espacial de las concentraciones de plomo en el suelo de la población de Vetagrande, mediante el uso del método de estimación geoestadística, donde se muestra la distribución por rangos y la estimación de Pb, en los puntos no muestrales (Mapa No.4). Para la estimación geoestadística se dividió el área de estudio en bloques de 20 x 20 m² y 5 cm de espesor,

considerando que el área de estudio tiene una superficie de 160-72-00 h. Los resultados se resumen en la Tabla 3.

Se contrastaron los niveles de concentración de Pb en el suelo de la población, determinados en el presente estudio, con los valores fuera de norma en la sangre de los habitantes de la comunidad, obtenidos en el 2004, y que se pueden observar en el mapa No.6, pudiendo identificarse que existe una asociación entre ambas determinaciones.

Tabla 2.- Niveles de Pb en suelo distribuido por áreas

	Jardín de niños	Áreas de juegos	Centro de la población	Total de muestras
No. de muestras	10	7	26	89
% de muestras con nivel de plomo menor o igual a 400 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0	14,28	30.76	25 / 28,1%
% de muestras con nivel de plomo mayor a 400 $\mu\text{g g}^{-1}$)	100	85,71	69.23	64 / 71,9%
Promedio de los niveles de plomo en suelo	1901	1489	724	1397
Nivel máximo de plomo en suelo ($\mu\text{g g}^{-1}$)	3207	3564	2327	7730

Tabla 3. Estimación de los bloques.

Pb en suelo ($\mu\text{g g}^{-1}$)	No. de bloques	% relativo
0-200	374	9,31
200-400	333	8,29
400-1000	1281	31,88
1000-2000	916	22,80
>2000	1114	27,73
Total Boques	4018	

V. DISCUSIÓN

El promedio de plomo encontrado en el total de las muestras de suelo es de 1397 $\mu\text{g/dl}$. Este valor supera el valor criterio de 400 $\mu\text{g g}^{-1}$ establecido por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos para uso residencial (EPA, 1993; Ma y Rao, 1999). El 28% de las muestras analizadas tiene una concentración menor a los 400 $\mu\text{g g}^{-1}$. Este grupo tiene una concentración promedio de 136 $\mu\text{g g}^{-1}$. De las 89 muestras, 25 tienen concentraciones de plomo que las hacen viables para uso residencial, mientras que el 72% de ellas, es decir 64, tienen concentraciones de plomo que superan el valor criterio, este porcentaje es igual al reportado por Manzanares-Acuña *et al.*, (2004), en un estudio sobre plomo en suelo realizado en la misma zona, pero con un número menor de muestras.

El 21% de las muestras (19) se encuentra en un rango de 1000 a 2000 $\mu\text{g g}^{-1}$. El 20.2% (18) se encuentra por arriba de los 2000 $\mu\text{g g}^{-1}$, valor máximo considerado para uso de suelo industrial, de acuerdo con la norma ambiental de la C.E.E, (2004).

El 11.2% del total de las muestras, se tomaron en el jardín de niños de la población, localizada a 50 m de la veta principal mencionada años), considerando que el organismo de los niños tiene la capacidad de absorber el plomo en porcentajes más altos que el de los adultos, (Cohen Hubal *et al.*,

2000).

El 8% de las muestras analizadas se tomaron en el área de canchas de básquetbol de la comunidad, de ellas, se obtuvo un valor promedio de plomo de $1489 \mu\text{g g}^{-1}$. Para el caso del contenido de Pb en suelo de uso recreativo se considera en el caso de los Estados Unidos., y Alemania $400 \mu\text{g g}^{-1}$ y para Canadá, $140 \mu\text{g g}^{-1}$, por lo que se encuentra 272 % por arriba de $400 \mu\text{g g}^{-1}$ y 923% por arriba de $140 \mu\text{g g}^{-1}$. Esta área se encuentra a menos de 50 m de la veta principal mencionada en la descripción geológica, y a menos de 100 m de la planta trituradora de la empresa minera.

Respecto a la concentración en el centro de la cabecera municipal de Vetagrande, se puede considerar que debido a la geomorfología en la descripción geológica, y a 100 m de la planta trituradora de la empresa minera, obteniéndose un valor promedio de plomo de $1901 \mu\text{g g}^{-1}$. Si consideramos que el nivel máximo permisible en Alemania (CEE, 2004; Flores y Albert, 2004) para jardín de niños, es de $200 \mu\text{g g}^{-1}$, el valor encontrado en Vetagrande es aproximadamente 9 veces mayor de este valor.

Estos niveles indican que el suelo es una fuente potencial de intoxicación por plomo para la población susceptible, que en este caso son los de edad preescolar (de entre 3 hasta 6 del sitio y a la erosión tanto eólica como hídrica que ocasiona que los arrastres se depositen en esta área, ya que se encuentra en un nivel inferior respecto a los depósitos de desechos mineros, tanto de terreros como de jales, y es coincidente con la dirección de la veta principal.

Los valores más altos de plomo se distribuyen en una dirección preferencial correspondiente a la veta principal y a las áreas de residuos incluyendo la planta de trituración, ubicadas en esa misma orientación, no así la planta de beneficio, ya que esa área se encuentra con valores que son poco significativas.

La actividad de extracción de los metales en la zona generó como jales que históricamente fueron depositados a la intemperie, dispersos y sin control. Es hasta 1996 que en la legislación ambiental se establecen las medidas de control para estas empresas (LGEEPA, 1996).

En la actualidad la actividad minera se realiza a mediana escala por solo una empresa, con una planta de trituración ubicada al SO de la población y una planta de beneficio que incluye una presa de jales al NE, a una distancia máxima de 500 metros de la población, por lo que se puede considerar, que Vetagrande es eminentemente una zona industrial de acuerdo con las Normas de la Comunidad Económica Europea.

Los niveles de concentración y distribución del Pb en el suelo de la población, encontrados en este estudio, al ser contrastados con el estudio previo de evaluación de los niveles de Pb en sangre de niños y mujeres en período de lactancia y embarazadas de la comunidad de Vetagrande, donde se detecta un 76.7% de la muestra con valores por arriba de la Norma Oficial Mexicana *NOM-199-SSA1-2002*, indica que estos están asociados, por lo que las áreas de infraestructura (a excepción de la planta de beneficio), los depósitos antiguos de residuos mineros, así como las áreas mineralizadas en Vetagrande, se pueden considerar como la fuente principal de Pb biodisponible.

De tal manera que se deben considerar como áreas de riesgo el jardín de niños, las áreas de juego, el centro de la comunidad y la planta trituradora.

CONCLUSIONES

La actividad minera en la población influye en los niveles actuales de plomo. La veta y las áreas de residuos que se localizan sobre una franja de orientación NO al SO y la infraestructura minera correspondiente a la planta trituradora, están influyendo a través de las condiciones topográficas, para que por medio de la erosión eólica e hídrica, sean depositadas las partículas de polvo con contenido en plomo, en la comunidad principalmente en el centro de ella.

En el 71,9% de las muestras colectadas el suelo no es apto para uso residencial, el 20% de las muestras están por arriba de la norma para uso industrial. El jardín de niños es un área de alto riesgo ya que existe un valor promedio de plomo de $1901 \mu\text{g g}^{-1}$.

Existe un riesgo para la salud humana, considerando los niveles de concentración y la distribución de Pb en el suelo de la población relacionados con los resultados de Pb en sangre del estudio de referencia, ya que se observa que los resultados se encuentran asociados, y confirma su biodisponibilidad para la población humana.

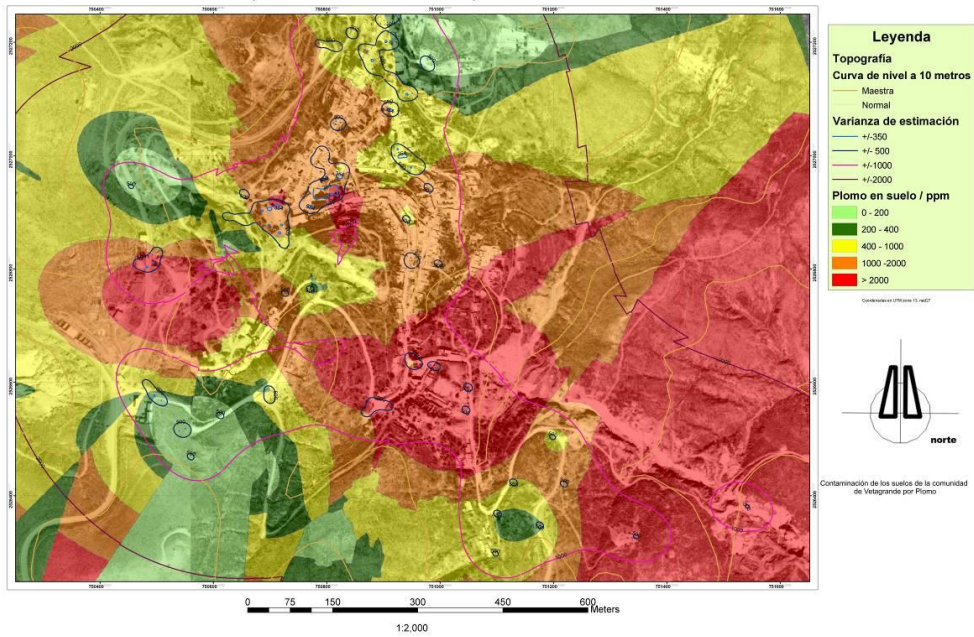
Agradecimientos: Este estudio fue apoyado el COZCYT bajo el contrato FOMIX-Zac 2003-C01-0107. y el Instituto Nacional de Ecología (México, 2003).

BIBLIOGRAFÍA

- CEE, (2004) (Comunidad Económica Europea). (2004) Zartner-Nyilas, G. and Deutsch, P. en Roth von Lutz Grenzwerte. Kennzahlen zur Umweltbelastung in Deutsch und in der EG. Ecomed, Germany.
- Cohen-Hubal., E.A., Sheldon, L.S., Burke, J.M., McCurdy, T.R., Berry, M.R., Rigas, M.L., Zartarian, V.G. and Freeman, C.G. (2000). *Children's exposure assessment: A review of factors influencing children's exposure, and the data available to characterize and assess that exposure*. Environ. Health Persp. 108(6): 475 - 486.
- E.P.A. (1993). *Standards for the Use or Disposal of Seawage Sludge Final Rules*. Environmental Protection Agency, Federal Register, Part II 40 CFR Part 257.
- Flores, J. Y Albert, L. A. (2004) *Environmental lead in Mexico, 1990-2002*. Rev. Environ. Contam. Toxicol. 181: 37-109.
- Gomaa A., HU H., Bellinger D., Schwartz J., Tsai S.W., Gonzalez-Cossio T., Schnaas L., Peterson K., Aro A., y Hernández, A., M. (2002). *Maternal bone lead as an independent risk factor for fetal neurotoxicity study*. Pediatrics. 110(1): 110–118.
- GSTAT: [En línea] Win32/MinGW versión 2.4.1, <<http://www.gstat.org>>. [Consulta 2005]
- INEGI (2000). XII Censo Nacional de Población y Vivienda del 2000, México D.F.
- Komarnicki, G.J.K. (2000). *Tissue, sex and age specific accumulation of heavy metals (Zn, Cu, Pb, Cd) by populations of the mole (Talpa europaea L.) in a central urban area*. Chemosphere. 41: 1593-1602.
- Lawendon G., Kinra S., Nelder R., and Cronin T. (2001). *Should children with developmental and behavioral problems be routinely screened for lead?.* Arch. Dis. Childhood. 85: 286–288.
- Ma L.Q., AND Rao G.N. (1999). *Aqueous Pb reduction in Pb – contaminated soils by Florida phosphate rocks*. Water, Air, and Soil Pollution. 110: 1–16.
- Manzanares-Acuña, E., Vega-Carrillo, H.R., DE León, L., C., Guzmán, E., L.J., Hernández, D., V.M., Salas, L., M.A. (2004). *Estudio del perfil elemental en suelo de Hg y Pb en sangre en niños menores de 5 años y en embarazadas en Vetagrande Zacatecas*. Reporte de investigación UaEN/RI-02-PbHgVG/INE-02/01241104 de la Universidad Autónoma de Zacatecas.
- Mejía J., Carrizales, L., Rodríguez, V.M., Jiménez-Capdeville, M.E. y Díaz-Barriga, F. (1999). *Un método para la evaluación de riesgos para la salud en zonas mineras*. Salud Púb. Mex. 41(Supl. 2): S132-S140.
- MHSA, (2001). *Guidlines for medical surveillance & biological monitoring for miners exposed to arsenic, cadmium, lead & mercury*. Mine Safety and Health Administration. (En línea). (Consulta: 811112001). Nature 293, 127.
- Mielke H.W. y Reagan P.L. (1998). *Soil is an important pathway of human Lead exposure*. Environ. Health Persp. 106 (Suppl 1): 217-229.
- NOM (2002). Salud ambiental. *Niveles de plomo en sangre y acciones como criterios para proteger la salud de la población expuesta no ocupacionalmente*. Norma Oficial Mexicana NOM-199-SSA1-2002.

Anexo:

Mapa No.4 Estimación de plomo en suelo



DEGRADACIÓN Y MOVILIDAD DEL HERBICIDA SIMAZINA EN SUELO: ESTUDIO EN UN HUERTO DE PALTOS EN CHILE

Fadic-Ruiz Ximena¹, Francisco Cereceda-Balic¹, Ana-Luisa Llanos¹ y Michael Seeger²

¹ Laboratorio de Química Ambiental, Departamento de Química,

² Laboratorio de Microbiología Molecular y Biotecnología Ambiental,

Departamento de Química Universidad Técnica Federico Santa María, Casilla 110-V, Valparaíso, Chile. Fax: 56-32-654872 francisco.cereceda@usm.cl

Title

DEGRADATION AND MOBILITY OF HERBICIDE SIMAZINE IN SOIL: STUDY ON A CHILEAN AVOCADO ORCHARD

Abstract

A study has been carried out during three consecutive years to determine the degradation and depth distribution of the soil-active herbicide Simazine applied in autumn on a silty loam soil. Samples were obtained field fresh from an adult avocado orchard located on the Central Valley of Chile with a long triazine treatment history. Soil samples were extracted with methanol (80%) and cleaned up using SPE-C18 after verification of recoveries and QA/QC. The determination and quantification of simazine was made using capillary gas chromatography with electron capture detector (GC-ECD). A mean half-life of 21 days was calculated in study. The herbicide was mainly located on the first 5 cm of soil and its depth distribution was minimal. This fact was also confirmed making leaching studies on undisturbed soil columns under laboratory condition.

Keywords: simazine, herbicide persistence, depth distribution, mobility

Introducción

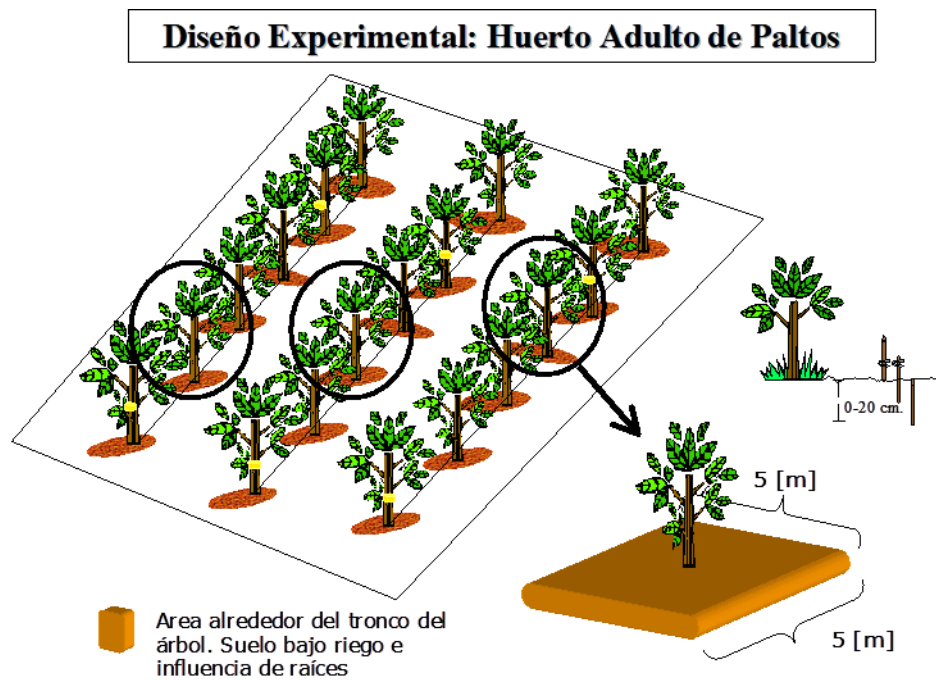
Los herbicidas organoclorados, como la simazina, son contaminantes recalcitrantes que constituyen un potencial riesgo para la salud de la población. Su comportamiento y movilidad en el suelo pueden contaminar no solo los sitios donde son aplicados, sino también aguas superficiales y subterráneas. En la Quinta Región de nuestro país (Valparaíso) la simazina es muy utilizada en plantaciones frutales para el control de malezas anuales, por medio de una única aplicación en otoño, suspendida en agua, directamente sobre el suelo [1]. El objetivo del presente estudio fue caracterizar el comportamiento en condiciones de campo del herbicida simazina respecto de su degradación y su movilidad en profundidad y en el tiempo debido al efecto de los riegos y las precipitaciones.

Técnicas Analíticas y Experimentales

El estudio ha sido realizado durante tres años consecutivos en un mismo huerto adulto de paltos (*Persea americana*) del valle de Quillota, el que ha sido tratado con Simazina desde hace 10 años según las dosis recomendadas por el fabricante para estos cultivos, es decir, de 2,5 a 4 Kg/ha del producto Gesatop 90 WG de Syngenta, USA (90% de simazina) [2] (Fig. 1). En el año 2003 se aplicó a fines de Mayo con bomba espalda una dosis 3 Kg/ha de Gesatop 90WG y las muestras de suelo fueron tomadas antes de la aplicación, el día de la aplicación y luego transcurridas 1, 2, 4, 6, 11 y 19 semanas post aplicación.

En base a los resultados obtenidos el 2003, al año siguiente la dosis aplicada fue de 3,5 kg/ha de Gesatop 90WG. Las muestras fueron tomadas semanalmente durante 8 semanas, analizándose en detalle la concentración de simazina presente a los 0-5, 5-10 y 10-15 cm de profundidad del suelo, para evaluar el movimiento en profundidad del agroquímico. Para el muestreo del suelo se utilizó un barreno marca Eijkelkamp, modelo 04.16 (Holanda) especialmente diseñado para extraer columnas de suelo no perturbadas.

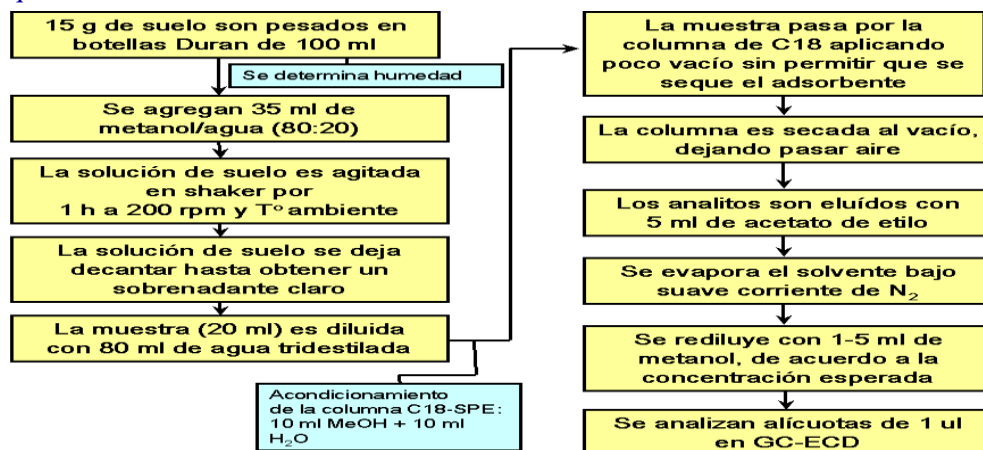
Fig. 1: Diseño de plantación, sector de muestreo y propiedades del suelo



En 2005 columnas íntegras de suelo de 20 cm de diámetro y 20 cm de altura fueron tomadas frescas desde el huerto para realizar estudios de laboratorio para evaluar en detalle y bajo condiciones controladas la lixiviación de simazina recién aplicada y envejecida expuesta a un régimen fuerte y constante de precipitaciones.

En cada fecha de control se tomaron muestras del área seleccionada dentro del huerto de paltos. Se consideró en cada caso, al menos seis puntos de muestreo distintos. Cada sección de suelo, según su profundidad, fue separada y luego homogenizada previo a su análisis químico. Las muestras fueron secadas al aire, tamizadas a 2 mm y congeladas en envases de vidrio y mantenidas en una cámara fría -18°C hasta su análisis. De cada homogenizado se tomaron 3 submuestras, las cuales fueron procesadas por separado y analizadas cromatográficamente realizando como mínimo, 3 inyecciones de cada extracto. La concentración de simazina en las muestras fue determinada haciendo extracciones de suelo con metanol al 80% y posterior separación y purificación por extracción en columnas de fase sólida sobre C18 (Accubond, Agilent, 0,5 g) [3,4] (Fig.2).

Fig. 2: Esquema del método de extracción de suelo.



La determinación y cuantificación de simazina se realizó por cromatografía gaseosa capilar con detector de captura de electrones (GC-ECD) con un equipo *GC-Autosystem-XL, PSS™* marca *Perkin Elmer (USA)*.

Para la puesta a punto de los métodos de extracción y cuantificación se utilizó simazina de alta pureza (99,6%) de la firma Accustandard (USA) (Fig. 3 y 4).

Los límites de detección calculados fueron de 5,23 ppb para el instrumento y de 5,26 ppb para el proceso completo.

Los porcentajes de recuperación del método de extracción fueron de 102% (sin suelo), y de 83 y 66% simulando una concentración de 3,5 y 0,06 ppm de simazina en suelo control (muestra real) respectivamente. Para ello se dotó el suelo cuidadosamente con estándar de simazina, se dejó estabilizar durante la noche, manteniéndolo a 4°C, y se procedió a su extracción temprana al día siguiente.

Fig. 3: Curva de calibrado.

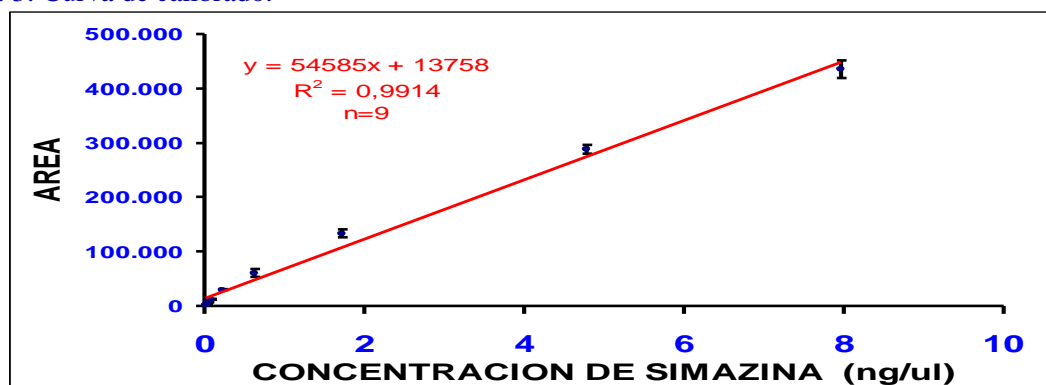
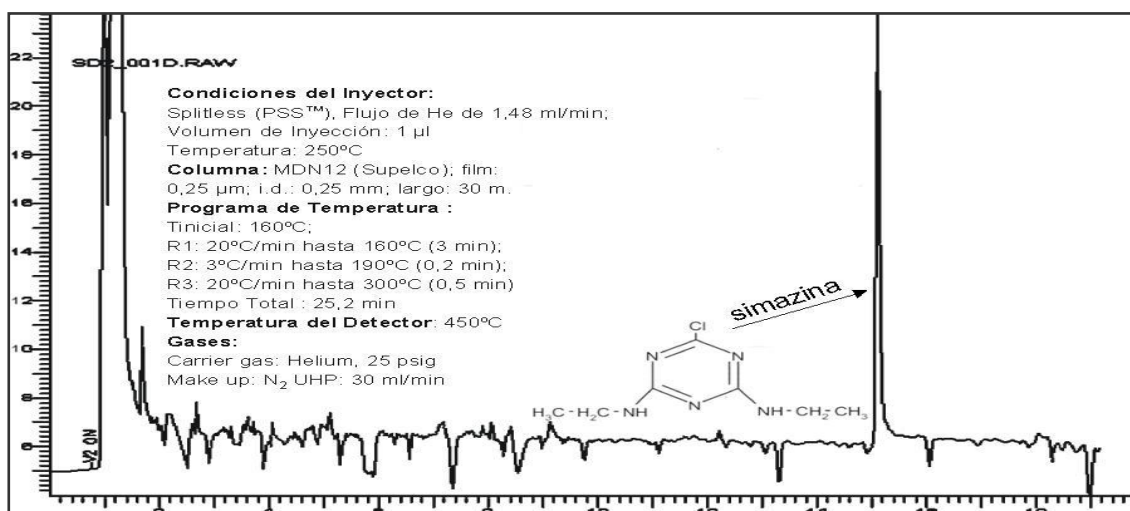


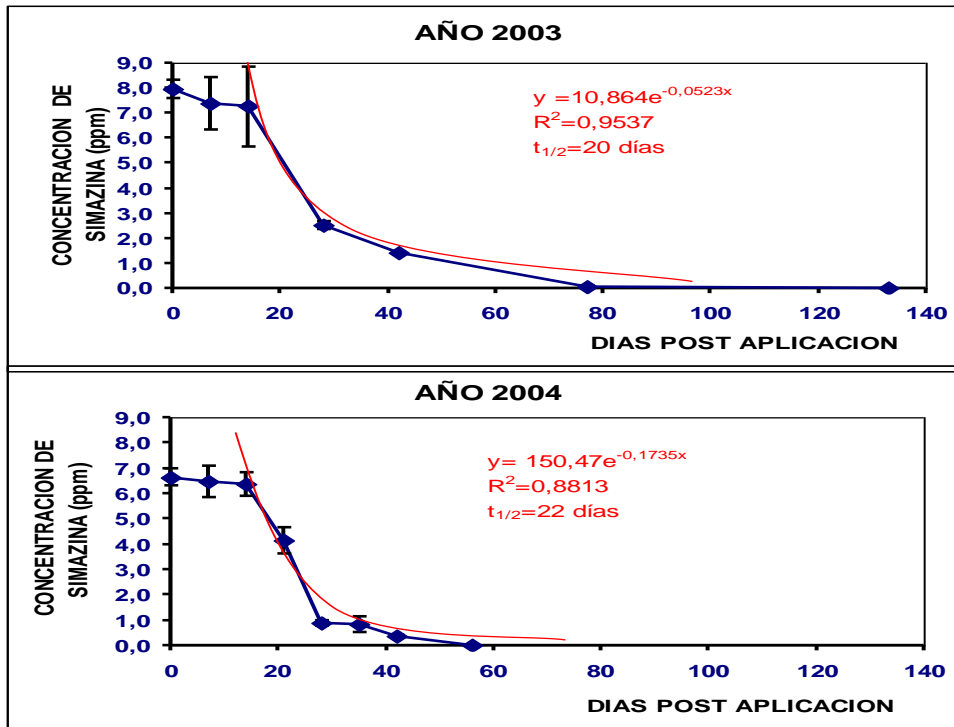
Fig. 4: Condiciones cromatográficas y cromatograma de simazina en suelo control



Resultados y Discusiones

La degradación de simazina observada ambos años se ajusta a curvas exponenciales, de las que se pueden extrapolar vidas medias de 20 y 22 días respectivamente en cada uno de los años en estudio (Fig. 5).

Fig. 5: Concentración de simazina en suelo en los dos años de estudio y cálculo de su vida media



La bajísima concentración de simazina encontrada en las fracciones 5-10 y 10-15 cm de suelo (< 20 ppb) dan indicios de la mínima movilidad en profundidad que presenta el herbicida bajo estas condiciones de campo en este tipo de suelo (Fig. 6). Estudios de lixiviación realizados posteriormente sobre columnas íntegras de suelo bajo condiciones de laboratorio confirmaron estos resultados (Fig. 7).

Fig. 6: Disipación y distribución de simazina en profundidad de suelo en cada semana de muestreo bajo condiciones de campo.

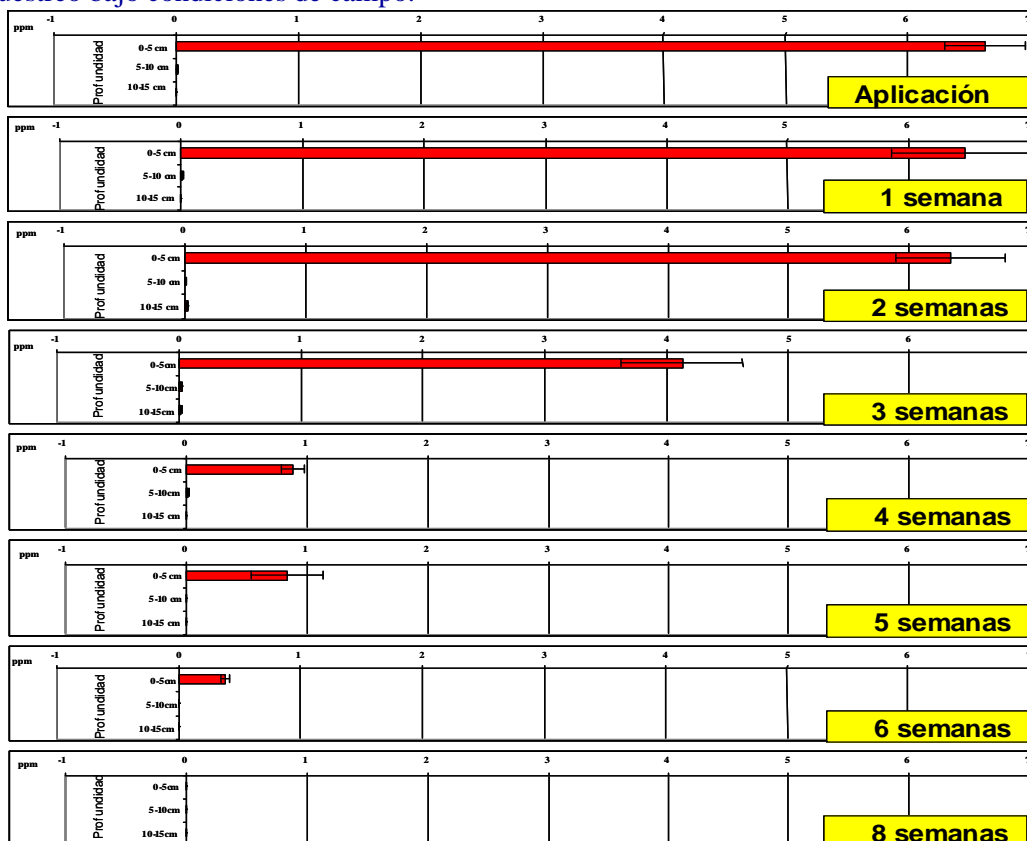
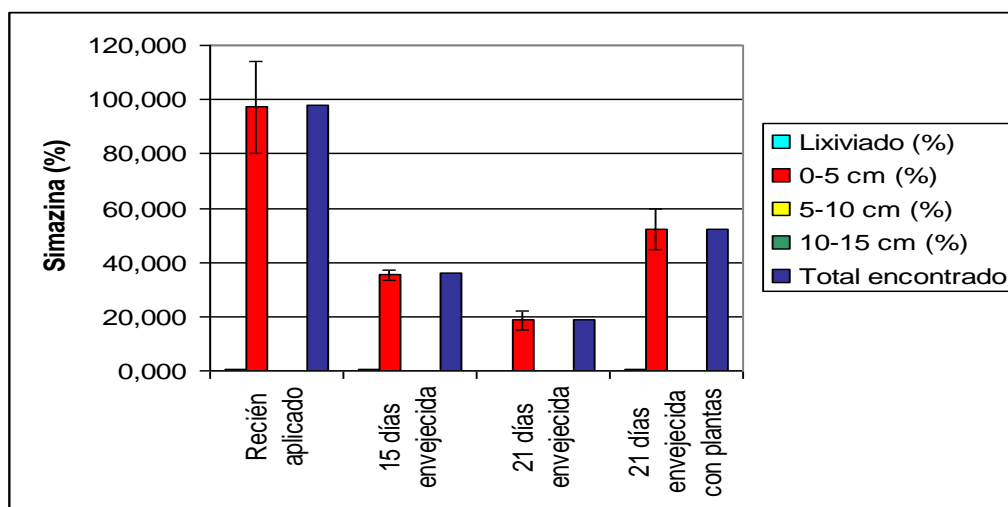


Fig. 7: Disipación y distribución de Simazina en columnas íntegras de suelo: efecto del envejecimiento de simazina y precipitación controlada (60 mm/día).



Bajo las condiciones del presente estudio el herbicida simazina presentó una vida media corta y una mínima distribución en profundidad. Esta situación puede estar influenciada por una interacción múltiple entre la textura fina del suelo, su pH levemente ácido, su alto contenido de materia orgánica en los primeros cm del suelo (hojarasca) y las favorables condiciones climáticas observadas en la zona de estudio. Registros hechos durante ambos estudios describen temperaturas ambientales diarias promedio sobre 15°C y suelo permanentemente húmedo (30% p/p), por ser un sector bajo irrigación según los requerimientos del frutal destinado a producciones comerciales de alta exigencia. Todos estos factores han sido descritos como favorables en la degradación de este tipo de herbicidas [5]. Las sucesivas aplicaciones de simazina año tras año en este huerto han favorecido el desarrollo de comunidades microbiológicas adaptadas a degradar este compuesto xenobiótico, como lo demuestran análisis complementarios a este estudio [6,7]. Rangos de vidas medias similares, que oscilan entre los 15 y 28 días se han descrito para estudios realizados en zonas mediterráneas y/o condiciones similares [8,9,10].

Conclusiones

La degradación o disipación del herbicida simazina ha presentado un comportamiento similar en estos tres años consecutivos de estudio, caracterizado por ser poco persistente y móvil. Bajo las condiciones en que se han llevado a cabo estos estudios es muy difícil poder determinar la causa principal de su desaparición en el tiempo.

Creemos que es de suma importancia continuar la investigación con el objeto de intentar descubrir en qué magnitud están involucrados los principales factores de disipación de simazina en estos suelos: la degradación microbiológica, la química y la formación de *bound-residues*. Además, repetir este tipo de experiencias en investigaciones posteriores con otros suelos y condiciones climáticas para caracterizar con mayor detalle el comportamiento de estas s-triazinas y otros herbicidas suelo-activos de uso masivo en huertos frutales y forestales de Chile.

Agradecimiento

Este estudio ha recibido apoyo financiero de la Unión Europea (ICA4-CT-2002-10011).

Referencias

- [1] Kogan, M. 1993: Manejo de Malezas en Plantaciones Frutales. Ed. PUC de Chile, 277 pp.
- [2] Asociación Nacional de Fabricantes e Importadores de Plaguicidas Agrícolas (AFIPA), 2002: Manual Fitosanitario 2002-2003.

- [3] Sutherland, D.J., Stearman, G.K. y Wells, M.J.M. 2003. Development of an Analytical Scheme for Simazine and 2,4-D in Soil and Water Runoff from Ornamental Plant Nursery Plots. *J. Agric. Food Chem.* 51, 14-20
- [4] Bunte, D. 1991. Abbau- und Sorptionsverhalten unterschiedlich persistenter Herbizide in Abhängigkeit von Flächenvariabilität und Alter der Rückstände. Dissertation U. Hannover, Alemania,
- [5] Hance, R.J. 1980: Interactions Between Herbicides and the Soil. Academic Press Inc. London. 349 p.
- [6] Dinamarca, A., Fadic, X., Cereceda, F., Seeger, M. 2004. Análisis Químico y Microbiológico de la Dinámica Espacial y Temporal del Herbicida Simazina en Suelos Agrícolas. *Acta Microbiológica*, Vol 10, Nr.1, p. 78.
- [7] Dinamarca, A., Cereceda, F., Villalobos, P., González, M., Fadic, X. y Seeger, M. Microbial Metabolic Activities in Soils Treated with S-Triazines and Phenoxyacetic Herbicides: Molecular and Physiological Analysis. Presentación oral en el 12th International Biotechnology Symposium and Exhibition, Santiago de Chile, 17-22 Octubre de 2004.
- [8] García-Valcárcel, A.I. y Tadeo, J.L. 1999. Influence of Soil Moisture on Sorption and Degradation of Hexazinone and Simazine in Soil. *J. Agric. Food Chem.* 47, 3895-3900.
- [9] Kostowska, B. y Rola, J. 1984. Descomposition of Simazine in Different Soils under Field and Laboratory Conditions. In: *Soils and Crop Protection Chemicals. Monograph No 27.* Ed. R.J.Hance. BCPC Publications, Croydon. 101-108.
- [10] Walker, A., Hance, R.J., Allen, J.G., Briggs, G.G., Yuh-Lin Chen, Gaynor, J.D., Hogue, E.J., Malquori, A., Moody, K., Moyer, J.R., Pestemer, W., Rahman, A., Smith, A.E., Streibig, J.C., Torstensson, N.T.L., Widyanto, L.S. y Zandvoort, R. 1983. EWRS Herbicide-Soil Working Group: Collaborative experiment on simazine persistence in soil. *Weed Research* 23, 373-383.

EFEECTO DEL CULTIVO Y FERTILIZACIÓN SOBRE LAS FRACCIONES DE FÓSFORO EN SUELOS DE CORRIENTES (ARGENTINA)

FERNÁNDEZ LÓPEZ Carolina, VÁZQUEZ Sara.

*Facultad de Ciencias Agrarias (UNNE) Sargento Cabral 2131. C.P.:3400. Corrientes. Argentina.
E-mail: <carolfl@agr.unne.edu.ar> Tel.: +54-3783-427589. Fax: +54-3783-427131.*

EFFECT OF CROP AND FERTILIZATION ON PHOSPHORUS FRACTIONS IN CORRIENTES SOILS (ARGENTINA)

Abstract

*The objective of this study was to establish the effect of the fertilization and the crop in different fractions from phosphorus (P), three soils orders were selected with fertilized representative crop of the zone. Soil samples of three treatments with five repetitions were collected: 1) Entisol from commercial citrus groves, 2) Alfisol with rice and 3) Vertisol with grass (*Setaria* sp.). In all the cases the P was added six months before. The virgin soil was taken as witness in each case. Samples composed of each repetition to a depth of 0-15cm were obtained. P fractions were made according to the method proposed by Hedley et al. (1982) modified by Sattell and Morris (1992) and the total P (Pt) was considered as the result of the sum of fractions.*

Fertilization in the Entisol caused an increase in the Pt, in the inorganic P (Pi) as well as in the organic one (Po), going from around 72 mg kg⁻¹ in the witness to 101 mg kg⁻¹ in crop. The forms that presented significant differences were Pi and Po in hydroxide of sodium and Pi in hydroxide sodium hydroxide and sonicate (Pi-NaOHus), Pi in hydrochlorate acid (P-HCl) and the residual Po, all these forms constitute what Tiessen et al. (1984) denominated P of slow renovation.

In the Alfisol there were no variations in the Pt being for the witness of 127mg kg⁻¹, whereas in the rice there was a variation of 129 mg kg⁻¹. The P of the fertilizer went to increase the Pi-NaOHus fraction, and the P-HCl decreased due, possibly, to the dissolution caused by the own processes of oxide-reduction and humidification-drying of soils flooded for the rice crop.

*The Pt in the treatment witness of the Vertisol was of 142 mg kg⁻¹ and in 147 mg kg⁻¹ the fertilized grass, without significant differences. The fraction of Po in sodium hydroxide and sonicate (Po-NaOHus), corresponding to the P occluded in the humic substances was the only form that was increased in the soil with *Setaria*. In the residual fractions of phosphorus there were no significant differences, since in all of them, total phosphorus of the soil witness was slightly greater.*

In conclusion, it was stated that the P of the fertilizer, to medium term, is concentrated on the forms of slow renovation in the three analyzed systems.

Key words: Forms of P, phosphate fertilization, Entisol, Alfisol, Vertisol.

INTRODUCCIÓN

La provincia de Corrientes, ubicada en el noreste de la República Argentina, presenta un clima subtropical húmedo y posee una diversidad de suelos que corresponden a siete órdenes del Soil Taxonomy. Las actividades desarrolladas comprenden a la ganadería, forestación, cultivos hortícolas intensivos, plantaciones cítricas y arroceras (Escobar et al., 1996), las cuales se realizan principalmente en los suelos correspondientes a Entisoles, Alfisoles y Vertisoles, con una generalizada deficiencia de fósforo (P).

Las distintas clases de P en el suelo se han definido funcionalmente según el extractante que las remueve. En el método de Hedley, tanto en el procedimiento original (Hedley et al., 1982) como en el modificado (Tiessen et al., 1984), se asume básicamente que al variar la fuerza de los extractantes, se estiman las diferentes fracciones de P de distintas asimilabilidades y, que cada fracción específica, tiene un grado de disponibilidad similar en distintos suelos; esta presunción necesita ser verificada en los distintos lugares y con distintos sistemas de manejo (Guo et al., 2000). El fraccionamiento de P ha sido utilizado para examinar:

- i) los cambios bajo cultivo (Tiessen et al., 1983; Linnquist et al, 1997),
- ii) el efecto de las distintas prácticas de manejo en su distribución en el suelo (Hedley et al., 1982; Paniagua et al., 1995),
- iii) la influencia de la actividad microbiana en los procesos involucrados (Oberson et al., 1996) y
- iv) el camino del movimiento y transformación del P en el suelo (Tiessen et al., 1984; Beck y Sánchez, 1996).

Algunos autores han estudiado las distintas fracciones de P en suelos tropicales relacionándolas con el crecimiento de las plantas (Cross and Schlesinger 1995; Guo and Yost 1998) o sus variaciones de acuerdo con el uso del suelo y a las dosis de fertilizante aplicadas (Linnquist 1997; Oberson 1999) con resultados contrastantes (Buehler *et al.* 2002).

Guo y Yost (1998) encontraron que el P inorgánico (Pi)-resina, el Pi-NaHCO₃ y el Pi-NaOH eran las más aprovechadas por las plantas en suelos altamente meteorizados, siendo esta última fracción una fuente importante del P asimilable.

El objetivo del presente trabajo fue establecer el efecto de la fertilización y el cultivo sobre las distintas fracciones de P.

MÉTODOS Y TÉCNICAS EMPLEADAS:

Se seleccionaron tres órdenes de suelos entre los más representativos de la provincia de Corrientes (Alfisol, Entisol y Vertisol), sometidos a las actividades productivas más importantes económicamente, y fueron comparados con sus pares en estado virgen. Las características principales de los suelos se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1: Valores promedios para los distintos suelos analizados

	Arena	Limo	Arcilla	pH	MO	P - Bray	Mg	Ca	Feox	Alox
		%			%	mgP kg ⁻¹	cmol ⁺ kg ⁻¹			g kg ⁻¹
Entisol	83,19	6,98	9,83	4,55	0,48	1,42	0,38	1,68	0,54	0,33
Alfisol	46,96	27,96	25,08	5,42	3,94	1,99	0,93	14,20	0,44	1,03
Vertisol	55,70	20,92	23,38	5,28	4,11	2,64	1,04	14,84	0,53	0,00

Se realizó un ensayo siguiendo un diseño de tres bloques al azar consistente en dos tratamientos con 5 repeticiones. Los tratamientos fueron los siguientes:

- 1-Entisol: a) sitio con monte cítrico (*Citrus sinensis*), fertilizado y encalado (**Citrus**).
b) Testigo, (**Test Citrus**).
- 2-Alfisol: a) sitio en producción (*Oryza Sativa*), fertilizado (**Arroz**).
b) Testigo, (**Test Arroz**)
- 3-Vertisol: a) sitio con pastura (*Setaria sp*) con fertilización (**Setaria**).
b) Testigo, (**Test Setaria**)

De cada repetición se tomó una muestra compuesta por 5 submuestras de suelo a una profundidad de 0-15cm

Las muestras de suelo una vez secadas al aire y tamizadas por malla de 2mm se sometieron al análisis del fraccionamiento de P según el método de Hedley et al. (1982) con una modificación de Sattell y Morris (1992). La secuencia del fraccionamiento y la designación de las fracciones fueron:

Extractante	Denominación	Fracción determinada
NaHCO ₃	Pi-NaHCO ₃	P lábil inorgánico
	Po-NaHCO ₃	P lábil orgánico
NaHO	Pi-NaHO	P inorgánico moderadamente lábil (ligado al Fe, Al)
	Po-NaHO	P orgánico moderadamente lábil (ligado a los ác. húmicos)
NaHO + ultrasonido	Pi-NaHOus	Pi en microagregados
	Po-NaHOus	Po en microagregados
HCl 1M	Pi-HCl	P ligados al Ca
HCl concentrado	Pi-res	P inorgánico residual
HCl + H ₂ O ₂	Po-res	P orgánico residual
Fósforo total	Pt	Sumatorio de Pi y Po

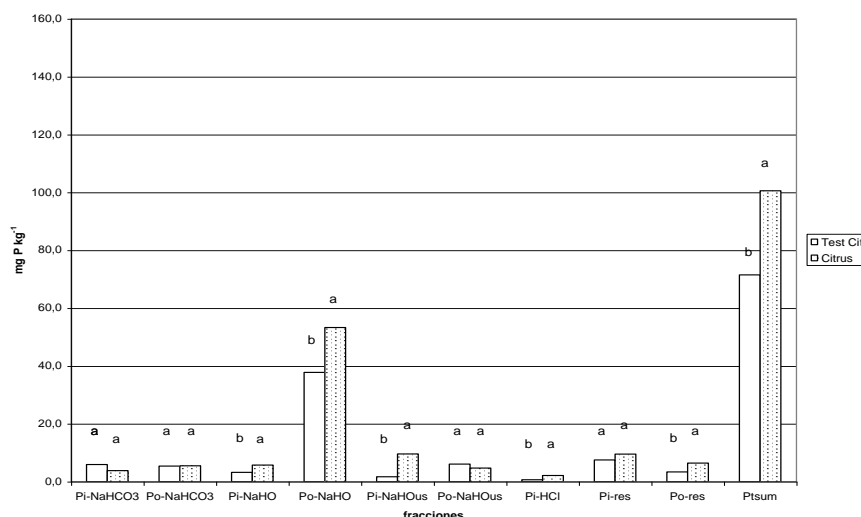
El P en todos los extractos fue determinado por el método colorimétrico de Murphy y Riley (Olsen and Sommers, 1982).

Con los datos obtenidos se realizó análisis de varianza (ANOVA), aplicando la comparación múltiple de Duncan para un nivel de significancia de $P < 0.05$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

La fertilización en el Entisol provocó un incremento del 50% en el Pt (Figura 1), pasando de 72 mg kg⁻¹ en el testigo a 101 mg kg⁻¹ en el suelo con citrus. Las formas que presentaron diferencias significativas fueron Pi-NaHO, Po-NaHO, Pi-NaHOus, Pi-HCl y Po-res. Todas estas forman constituyen lo que Tiessen *et al.* (1984) denominaron P de renovación lenta. Hubo disminución de Pi-NaHCO₃, sin diferencia estadísticamente significativa, atribuible a la absorción por la planta. El P proveniente del fertilizante, luego del tiempo transcurrido de su aplicación fue a engrosar las fracciones moderadamente lábiles y residuales. Zhang *et al.* (1997) encontraron que, en suelos bajo producción cítrica, la mayoría de los cuales poseen textura arenosa, bajo contenido de MO y baja CIC, como también se da en el Entisol analizado (Tabla 1), las prácticas culturales influían sobre el pH, MO como así también en la distribución de P en las distintas fracciones y en el perfil del suelo.

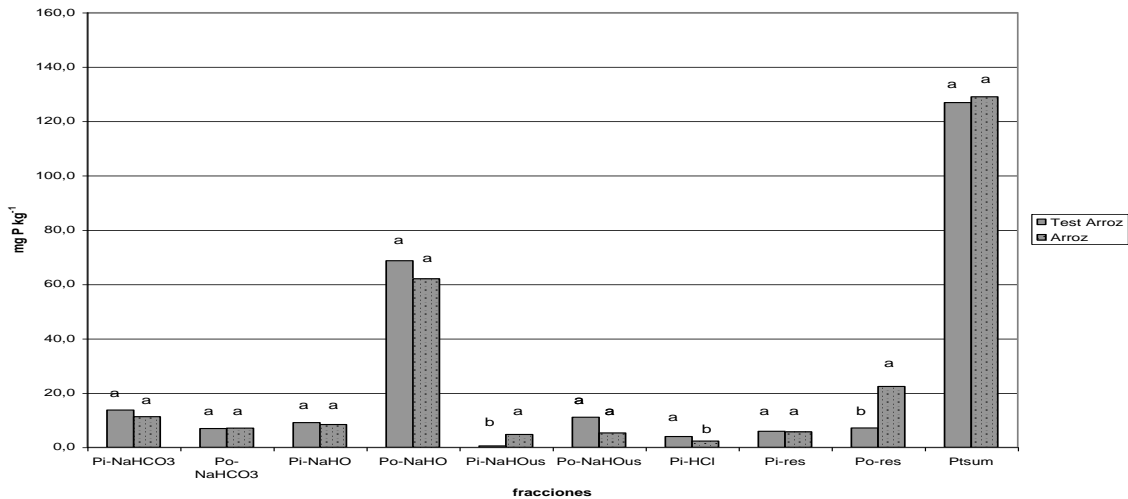
Figura 1: Fracciones de fósforo en Entisoles (letras distintas indican diferencias significativas, $p < 0.05$).



En el Alfisol no se observó efecto del fertilizante puesto de manifiesto en los valores de Pt (Figura 2), siendo para el testigo de 127 mg kg⁻¹, y para la arrocera de 129 mg kg⁻¹, lo que indicaría que el P agregado fue suficiente para cubrir las necesidades de la planta. Sin embargo, hubo movilidad entre las fracciones disminuyendo las más lábiles y moderadamente lábiles, e incrementándose las más resistentes. Los cambios con diferencia significativa se presentaron con aumentos del Pi-NaOH y del

Po-residual, y disminución del P-HCl. Scalenghe et al. (2002) encontraron que, en los suelos sometidos a inundación, del 10 al 50% del Pt era redistribuido en las distintas fracciones. Los cambios en el pH, como resultado de las condiciones de reducción, afectan indirectamente la química del P en el suelo, provocando una mayor solubilidad del Fe y el Mn, explicando así el aumento del Pi-NaOH, mientras que pueden producir liberación del P ligado al Ca (P-HCl).

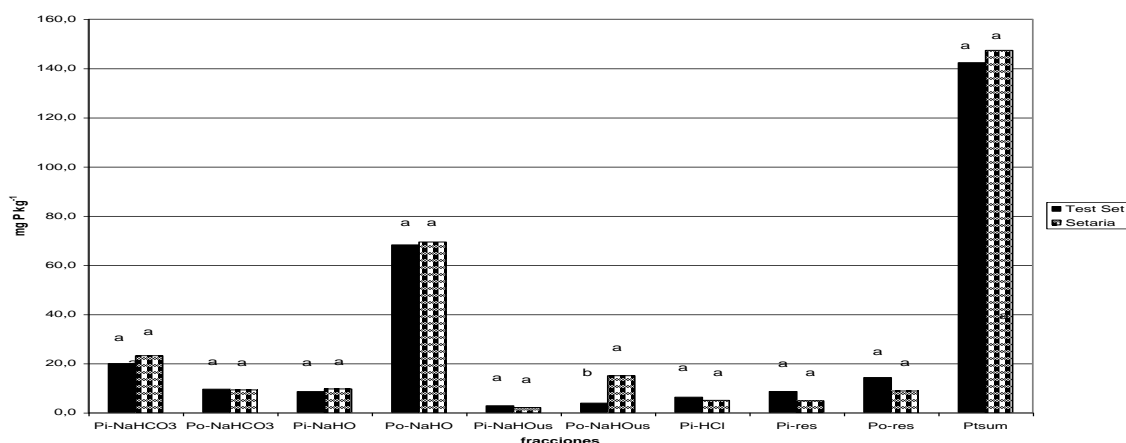
Figura 2: Fracciones de fósforo en Alfisoles (letras distintas indican diferencias significativas, $p < 0.05$)



En el Vertisol, al igual que en el Alfisol no se manifestó efecto del agregado de fertilizante fosforado. El Pt en el tratamiento testigo (Figura 3) fue de 142 mg Kg^{-1} y en la pastura de 147 mg Kg^{-1} sin diferencias significativas. Friesen et al. (1997) encontraron que el fraccionamiento del P en suelos bajo pasturas resultaba similar al de un suelo virgen, concluyendo que, a largo plazo (6 y 3 años) el P era redistribuido de las formas inorgánicas lábiles a formas orgánicas menos lábiles.

La fracción Po-NaHO_{us}, fue la única forma que se incrementó con diferencia significativa en el suelo con *Setaria*. Hubo disminución del Pi y Po residuales, pero sin significancia estadística. En este orden también hubo movilidad del P, pasando de formas residuales a lábiles y moderadamente lábiles. En estos sistemas la disponibilidad de P se ve muy afectada por el ciclo del elemento debido a los aportes orgánicos e inorgánicos y al intercambio con fracciones más resistentes (Oberson *et al.*, 1999). La solubilización de las fracciones de P más resistentes fue observada por varios autores (Oberson et al., 1996, Chen et al., 2003, McDowell and Stewart, 2006) sustentando la hipótesis que el P resistente al ataque químico en forma ocluida o recalcitrante puede, sin embargo, ser utilizado por las plantas y tornarse, por lo tanto, en bioasimilable.

Figura 3: Fracciones de fósforo en Vertisoles (letras distintas indican diferencias significativas, $p < 0.05$)



CONCLUSIONES:

- En el Entisol hubo efecto de la fertilización, actuando como reservorio del P agregado el Pi-NaHO, Po-NaHO, Pi-NaHO_s, Pi-HCl y Po-res.
- En el Alfisol y en el Vertisol hubo efecto del sistema de cultivo puesto de manifiesto por la redistribución del P en las distintas fracciones. En la arrocera se incrementaron Pi-NaOH y del Po-residual y disminuyeron P-HCl. En el sistema pastoril aumentó el Po-NaHO_s y decrecieron Pi y Po residuales.

BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA:

- Barber S.A. 1984. Soil Nutrient Bioavailability. John Wiley, New York. 398p.
- Beck, M.A. y P.A. Sánchez. 1996. Soil phosphorus movement and budget after 13 years of fertilized cultivation in the Amazon basin. *Plan Soil* 184: 23-31.
- Buehler S., A. Oberson, I. M. Rao, D. K. Friesen, and E. Frossard. 2002. Sequential Phosphorus Extraction of a 33P-Labeled Oxisol under Contrasting Agricultural Systems. *Soil Sci Soc Am J* 66: 868-877.
- Chen C.R., L.M. Condon, M.R. Davis y R.R. Sherlock. 2003. Effects of afforestation on phosphorus dynamics and biological properties in a New Zealand grassland soil. *Plant Soil* 220: 151-163.
- Cross, F.A. y W.H. Schlesinger. 1995. A literature review and evaluation of the Hedley fractionation: applications to the biogeochemical cycle of soil phosphorus in natural ecosystems. *Geoderma* 64:197-214
- Escobar, E.H., H.D. Liger, R. Melgar, H.R. Matteio y O. Vallejos. 1996. Mapa de Suelos de la Provincia de Corrientes, 1:500.000. Subsecretaría de Recursos Naturales y Medio Ambiente. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria, Centro Regional Corrientes. Imprenta Vida Correntina.
- Friesen D.K., I.M. Rao, R.J. Thomas, A. Oberson and J. I. Sanz. 1997. Phosphorus acquisition and cycling in crop and pasture systems in low fertility tropical soils. *Plant & soil* 196: 289-294.
- Guo, F., and R.S. Yost. 1998. Partitioning soil phosphorus into three discrete pools of differing availability. *Soil Sci.* 163:822-833
- Guo, F., R.S. Yost, N.V. Hue, C.I. Evensen and J.A. Silva. 2000. Changes in phosphorus fractions in soils under intensive plant growth. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64: 1681-1689.
- Hedley, M.J., J. Stewart and B. Chauhan, 1982. Changes in Inorganic and Organic Phosphorus Fractions Induced by Cultivation Practices and by Laboratory Incubations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46: 970-976.
- Iyamuremye, F., R.P. Dick, and J. Baham. 1996. Organic amendments and phosphorus dynamics: II. Distribution of soil phosphorus fractions. *Soil Sci.* 161:436-443.
- Lilienfein J, Wilcke W, Neufeldt H, Ayarza M A M, Zech W. 1999. Sustainable land management for the Oxisols of the Latin American savannas. Chapter 14. Series: CIAT publications, 312 pp.
- Linquist, B.A., P.W. Singleton, and K.G. Cassman. 1997. Inorganic and organic phosphorus dynamic during a build-up and decline of available phosphorus in an Ultisol. *Soil Sci.* 162:254-265.
- McDowell R.W. y I. Stewart. 2006. The phosphorus composition of contrasting soils in pastoral, native and forest management in Otago, New Zealand: Sequential extraction and 31P NMR. *Geoderma* 130: 176-189
- Oberson A., D.K. Friesen, H. Tiessen, C. Morel and W Stahel. 1999. Phosphorus status and cycling in native savanna and improved pastures on an acid low-P Colombian Oxisol. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 55: 77-88.
- Oberson, A.; J.M. Besson, N. Maire, and H. Sticher. 1996. Microbial processes in soil organic phosphorus transformations in conventional and biological cropping systems. *Biol. Fertil. Soil* 21: 138-148.
- Olsen, S.R. y L.E. Sommers. 1982. Phosphorus. p. 403-430. *In* A.L. Page et al. (ed.) *Methods of soil analysis*. Part 2. 2nd ed. Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI., USA.
- Paniagua, A.; M.J. Mazzarino, D. Kass, L. Szott, y C. Fernández. 1995. Soil phosphorus fractions under five tropical agroecosystems on a volcanic soil. *Aust. J. Soil Res.* 33:311-320.
- Sattell, R. y R. Morris. 1992. Phosphorus Fractions and Availability in Sri Lankan Alfisols. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56:1510-1515.

- Scalenghe R., A.C. Edwards, F. Ajmone-Marsan y E. Barberis. 2002. The effect of reducing conditions on the solubility of phosphorus in a diverse range of European agricultural soils. *European J. Soil Science* 53: 439-447
- Tiessen, H. y J.W.B. Stewart. 1983. Particle-size fractions and their use in studies of soil organic matter: Cultivation effects on organic matter composition in size fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47: 509-514.
- Tiessen, H., B. Stewart y C. Cole, 1984. Pathways of phosphorus transformations in soils of differing pedogenesis. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48: 853-858.
- Zhang, M.; Alva, A.K.; Li, Y. C. y D.V. Calvert. 1997. Fractionation of Iron, Manganese, Aluminium, and Phosphorus in Selected sandy soils under Citrus Production. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61: 794 - 801.

LIXIVIACIÓN DE METALES PESADOS DE COLUMNAS DE SUELO TRATADAS CON PURÍN DE VACUNO

Fernández Marcos, M.L.¹; Vázquez Grandas, J.J.¹; Leboroni, G.²; Fernández Sanjurjo, M.J.¹; Álvarez, E.¹; Díaz, F.¹; Ferreira, T.C.³; López Mateo, C.¹

¹ Dep. Edafología y Química Agrícola. Universidad de Santiago de Compostela. Campus universitario. 27002 Lugo. España. qamarisa@lugo.usc.es

² Università delle Marche. Facoltà di Agraria. Ancona. Italia.

³ Divisão de Climatologia. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. Vila Real. Portugal.

Heavy metal leaching from soil columns treated with cattle-manure slurry

Abstract:

Applying cattle-manure slurry to soil, a common practice in Galicia, besides disposing a waste provides soil with organic matter and nutrients. Nevertheless, this practice has some environmental drawbacks, causing possible contamination by heavy metals; the soil contamination may give rise to pollution of water and food chain. The heavy metal mobilisation depends on its concentration and speciation in slurry as well as on soil properties. In this paper we study the leaching of heavy metals in laboratory conditions after the application of cattle-manure slurry to soil columns representative of Galician soils. Soil columns without applied slurry were used as controls. Slurry was applied the two first weeks of the experiment amounting to 250 m³/ha. Next distilled water was added during 12 weeks at rates equivalent to 25 mm weekly rain. Applying slurry caused an increase of the leached metal concentrations. The three first weeks pose the highest environmental hazard when slurry is applied to soil by rainy weather. Soils derived from biotitic schists, having higher pH than other soils studied and relatively high cation exchange capacity, did not show greater effectiveness in holding heavy metals. The organic matter mineralisation, promoted by drying and wetting, gave rise to fluctuations of copper, manganese, nickel, lead and zinc concentrations, and even to an increase of these concentrations at the end of the experiment; this behaviour was observed even in control soils. The addition of slurry did not give rise to contamination by cadmium. The concentrations of cadmium, zinc, chromium, copper and nickel in leachates remained below the limits established for drinking water. The concentrations of aluminium, iron and lead exceeded these values in some cases of soils treated with slurry. The manganese concentrations often exceeded the drinking-water standards, even in some leachates from untreated soils. Significant differences were observed in some metal concentrations between two slurries from two dairy areas in Galicia. At the end of the experiment an increase of the concentrations of several available heavy metals was observed, although only Mn and Fe exceeded in some soils the phytotoxicity limit.

Keywords: heavy metals, cattle slurry, leaching, Galician soils.

Introducción

La aplicación al suelo de estiércoles y abonos orgánicos ha sido una práctica habitual en los sistemas agrícolas tradicionales, entre ellos el gallego. La utilización durante períodos prolongados (frecuentemente varios siglos) de abonos y enmiendas orgánicos ha dado lugar a un enriquecimiento de los horizontes superficiales del suelo, permitiendo el desarrollo de una agricultura sostenible. El aporte de estos materiales orgánicos produce no sólo un enriquecimiento del suelo en macro y micronutrientes, sino también otros beneficios adicionales, como mejora de la estructura, aumento de la capacidad de intercambio catiónico, de la capacidad amortiguadora y de la actividad biológica del suelo.

La profunda transformación que experimentaron la agricultura y la ganadería gallega a partir de los años 60 del pasado siglo dio lugar a la progresiva desaparición del estiércol y su sustitución por el purín. La aplicación de este material al suelo es en la actualidad un elemento imprescindible en las explotaciones agroganaderas gallegas. Esta práctica proporciona al suelo los beneficios citados, disminuye las necesidades de fertilizante mineral (por tanto, permite reducir los costes de producción) y da salida a un residuo que, en otro caso, habría que eliminar. Sin embargo, la aplicación de purines a suelos agrícolas presenta algunos inconvenientes, particularmente de tipo ambiental, pues, si no se realiza un manejo adecuado, puede dar lugar a contaminación de tipo químico o biológico. Dentro de la contaminación de tipo químico cabe destacar, en primer lugar, la contaminación por macronutrientes, en particular nitrógeno y fósforo. Además, la aplicación de purines puede ser causa de contaminación por metales pesados (Del Castilho *et al.*, 1993; Baize, 1997; Smith, 1997; L'Herroux *et al.*, 1997; Romkens y Salomons, 1998; De la Torre *et al.*, 2000; Aldrich *et al.*, 2002; Moreno-Caselles *et al.*, 2002; Wilcke *et al.*, 2002; De Temmerman *et al.*, 2003). En particular, es común el enriquecimiento de suelos

agrícolas en Cu y Zn, debido a la aplicación excesiva de estiércol o purín (De Temmerman *et al.*, 2003). Estos últimos elementos son esenciales para las plantas, pero a concentraciones elevadas son tóxicos. Además, la contaminación del suelo puede dar lugar a contaminación de acuíferos así como a contaminación de la cadena trófica a través de la vegetación (Alonso *et al.*, 2000). En relación con la posible contaminación de otros medios, el suelo puede jugar un papel de filtro, reteniendo los metales pesados e impidiendo su paso a las aguas freáticas o a la vegetación (L'Herroux *et al.*, 1997; Núñez-Delgado *et al.*, 2002). La movilización de metales pesados depende de su concentración y especiación en el purín y de las propiedades del suelo.

Con objeto de estudiar el riesgo de lixiviación y movilización de metales pesados en suelos tratados con purín, se llevaron a cabo experiencias de percolación en columnas de suelo en condiciones de laboratorio, utilizando suelos y purines de vacuno de Galicia (España).

Material y Métodos

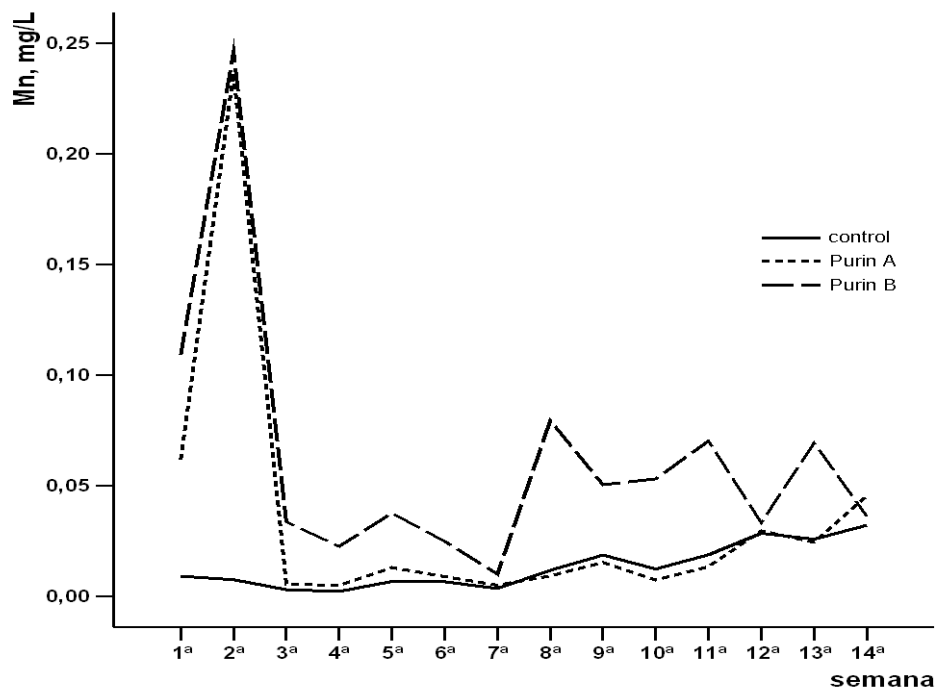
Se utilizaron en el ensayo cilindros con muestras no perturbadas de suelos, siguiendo el procedimiento descrito por Dolan y Bolger (1997). Los cilindros tienen 16 cm de diámetro y 25 cm de altura. En ellos se tomaron muestras no perturbadas del horizonte superficial de suelos de pradera desarrollados sobre distintos materiales originales representativos de Galicia: granitos, pizarras, sedimentos cuaternarios y esquistos ricos en biotita (dos suelos sobre cada uno de estos materiales). Las muestras de suelo proceden de los municipios de Ordes, A Coruña (suelos sobre esquistos biotíticos), Lugo (suelos sobre granitos) y A Pastoriza, Lugo (suelos sobre pizarras y sedimentos). La muestra de suelo alcanza una altura de 15 cm en el cilindro. Se tomaron asimismo muestras para la caracterización del suelo. Las columnas de suelos no perturbados se montaron sobre un soporte de madera, de forma que pudieran drenar libremente, permitiendo la recogida de percolados por la parte inferior, y se lavaron con agua destilada hasta estabilización de los valores de conductividad eléctrica de los percolados. A estas columnas se aplicó purín en superficie en las dos primeras semanas de ensayo, en cantidad equivalente a 250 m³ ha⁻¹. A continuación, se añadió durante 12 semanas un volumen de agua destilada equivalente a una lluvia de 25 mm semanales. Se utilizaron como controles columnas de los mismos suelos a los que no se aplicó purín. Se utilizaron en el estudio dos purines, procedentes de explotaciones ganaderas de Ordes (A Coruña) y A Pastoriza (Lugo), respectivamente. Se utilizaron tres columnas (réplicas) para cada tratamiento. La recogida de los percolados se realizó semanalmente, al día siguiente de haber aplicado el agua destilada. En ellos se determinó pH, conductividad eléctrica y las concentraciones de materia orgánica (por permanganimetría en medio ácido) y Al, Fe, Mn, Zn, Cu, Cd, Cr, Ni y Pb (por ICP-OES tras filtración por filtro de membrana de 0,45 μm de diámetro de poro). Los resultados se sometieron a un análisis de varianza utilizando el programa estadístico SPSS 12.0 para Windows.

Resultados y Discusión

El análisis de las concentraciones de metales en los percolados pone de manifiesto una variación temporal estadísticamente significativa de los mismos. Las concentraciones son relativamente elevadas durante las tres primeras semanas del ensayo, alcanzándose un máximo en alguna de estas tres fechas, dependiendo del elemento y del suelo. A modo de ejemplo se presenta la variación temporal de la concentración de manganeso en un suelo sobre pizarra (Figura 1).

El tratamiento con purín ejerce una influencia significativa sobre las concentraciones de la mayoría de los metales pesados determinados en los percolados. Las concentraciones son significativamente menores en los suelos no tratados, al menos en las primeras semanas del ensayo. Con frecuencia se aprecian diferencias significativas entre los suelos tratados con los dos purines; en general, las concentraciones son mayores en los suelos tratados con el purín B (Figura 1), lo que está de acuerdo con la composición de los purines.

Figura 1. Variación temporal de la concentración de manganeso en los percolados del suelo Pizarra 2 tratado con purín A (procedente de una explotación ganadera de Ordes), purín B (procedente de una explotación de Pastoriza) o sin tratar (control)



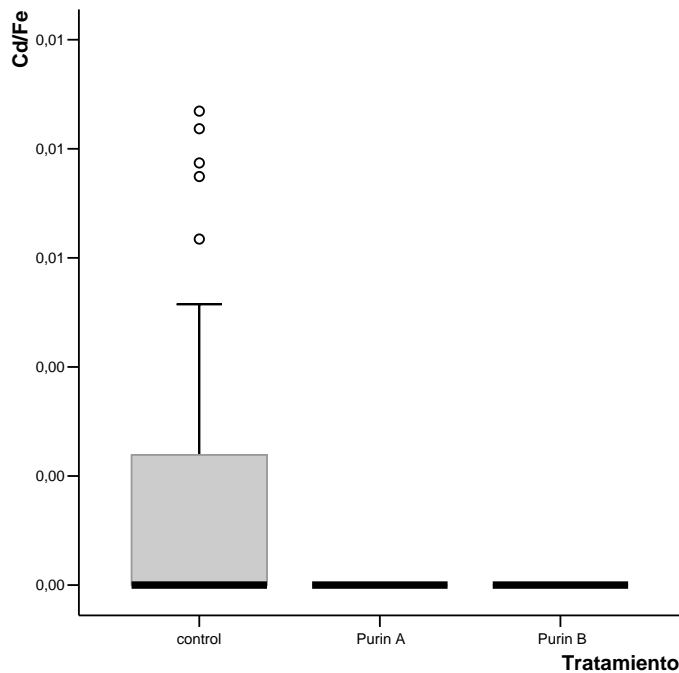
El cadmio es el único de los metales determinados cuya concentración en los lixiviados no está afectada significativamente por el tratamiento con purín, aunque sí está influida por el suelo. Por tanto, la adición de purín no causa contaminación por cadmio. Esta situación se manifiesta claramente cuando se comparan las relaciones Cd/Fe en los percolados, que, a diferencia de otros metales pesados, son significativamente mayores en los suelos no tratados que en los tratados (Figura 2). Para cualquier otro metal no se observan diferencias significativas en la relación metal/Fe entre suelos tratados y no tratados; el hierro, si bien tiene un origen geoquímico en el suelo (Baize y Sterckeman, 2001), es aportado en forma significativa con el purín.

La evolución temporal de las concentraciones lixiviadas de cobre, manganeso, plomo y cinc presenta, tras los elevados valores iniciales, fluctuaciones a lo largo del período de ensayo e incluso un aumento en las fases finales del mismo. Estas variaciones, que se observan incluso en los suelos no tratados (Figura 1), se atribuyen a la mineralización de la materia orgánica, favorecida por repetidos ciclos de humectación y secado. Por tanto, el riesgo de lixiviación de metales pesados no desaparece después de las primeras semanas y puede aumentar significativamente como consecuencia de la mineralización.

El suelo influye significativamente en las concentraciones lixiviadas de todos los metales analizados. Con frecuencia el análisis estadístico pone de manifiesto interacciones suelo x tratamiento y/o suelo x fecha, de modo que las concentraciones relativas de metales lixiviados de los distintos suelos varían dependiendo del tratamiento y la fecha de muestreo. En el caso del cadmio, no influido por el tratamiento, las mayores concentraciones se observan en los suelos derivados de granitos.

La diferencia entre las concentraciones lixiviadas de los suelos tratados y no tratados es similar para los distintos suelos, no observándose que ninguno de ellos amortigüe más eficazmente la lixiviación de metales. En particular, los suelos derivados de esquistos biotíticos, con mayor pH que el resto de los suelos y capacidad de cambio catiónico relativamente elevada, no presentan mayor eficacia en la retención de metales pesados (Figura 3). Este hecho podría relacionarse con la elevada lixiviación de materia orgánica de estos suelos, que es la mayor de todos los estudiados. La materia orgánica soluble favorece la lixiviación de metales complejados (Del Castilho *et al.*, 1993; Aldrich *et al.*, 2002).

Figura 2. Relaciones Cd/Fe en los percolados de los suelos tratados y no tratados con purín (mediana y rangos intercuartílicos)



Con excepción del cadmio, las concentraciones de metales pesados lixiviadas de suelos tratados presentan correlaciones altamente significativas ($p < 0,01$) con la concentración de materia orgánica, en concordancia con lo observado por otros investigadores (Romkens y Salomons, 1998; Del Castilho *et al.*, 1993; Wilcke *et al.*, 2002). Al contrario de las observaciones de otros autores (Romkens y Salomons, 1998; Del Castilho *et al.*, 1993), las correlaciones con el pH son de signo positivo para todos los metales pesados. Estas correlaciones positivas resultan posiblemente de la correlación positiva del pH con la concentración de calcio. Las concentraciones de todos los metales pesados y de aluminio presentan correlaciones significativas ($p < 0,01$) con la concentración de calcio, con coeficientes de determinación muy elevados en algunos casos (Figura 4). Aparentemente el calcio presente en forma soluble en el purín desplaza otros metales de posiciones lábiles del suelo. Wilcke *et al.* (2002) encuentran que la concentración de cobre en la disolución de un suelo tratado con estiércol no presenta correlación con el pH.

Las concentraciones de cadmio, cinc, cromo, cobre y níquel en los lixiviados se mantienen durante todo el período por debajo de los límites establecidos para aguas potables (Directiva 98/83/CE de 3 de noviembre de 1998). Las concentraciones de aluminio, hierro y plomo superan estos valores en las primeras semanas de ensayo en algunos casos de suelos tratados con purines. Las concentraciones de manganeso superan el límite de potabilidad con cierta frecuencia, incluso en algunos suelos no tratados con purín.

Al final del ensayo se aprecia un aumento de las concentraciones de varios metales pesados en forma asimilable. Sólo en el caso del Mn y el Fe es superado al final del ensayo en algunos suelos el límite de fitotoxicidad (Schafer, 1979).

Figura 3. Lixiviación de cobre de suelos tratados con purín A y no tratados en las tres primeras semanas del ensayo (mediana y rangos intercuartílicos para cada fecha, suelo y tratamiento).

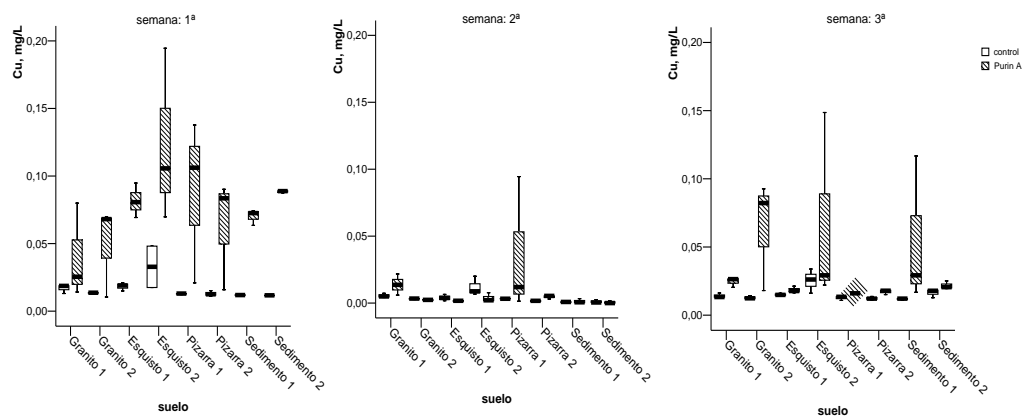
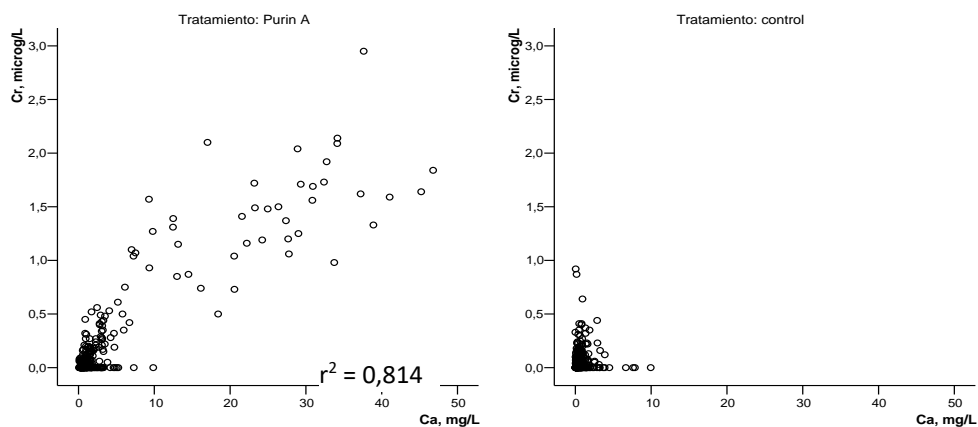


Figura 4. Concentraciones de cromo frente a concentraciones de calcio en los percolados de suelos tratados con purín A y no tratados.



Conclusiones

El aporte de purín a los suelos causa un aumento de las concentraciones de metales lixiviados. Las tres primeras semanas son las más críticas cuando se aplica purín al suelo en época de lluvia, pero el riesgo de contaminación no desaparece tras este período. La mineralización de la materia orgánica, favorecida por ciclos de humectación y secado, da lugar a oscilaciones de las concentraciones de cobre, manganeso, níquel, plomo y cinc e incluso a un aumento de las mismas en las fases finales del ensayo; este comportamiento se observa incluso en suelos no tratados con purín. Los suelos derivados de esquistos biotíticos, con mayor pH que el resto de los suelos y capacidad de cambio catiónico relativamente elevada, no presentan mayor eficacia en la retención de metales pesados. La adición de purín no da lugar a contaminación por cadmio. Las concentraciones de cadmio, cinc, cromo, cobre y níquel en los lixiviados se mantienen por debajo de los límites establecidos para aguas potables.

Bibliografía

Aldrich AP; Kistler D; Sigg L. 2002. Speciation of Cu and Zn in drainage water from agricultural soils. Environmental Science & Technology, 36, 4824-4830.

- Alonso ML; Benedito JL; Miranda M; Castillo C; Hernández J; Shore RF. 2000. The effect of pig farming on copper and zinc accumulation in cattle in Galicia (North-Western Spain). *Veterinary Journal* 160: 259-266.
- Baize D. 1997. Detection of moderate contamination by trace metals in agricultural soils. *Analisis*, 25, M29-M35.
- Baize D; Sterckeman T. 2001. On the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. *Science of the Total Environment* 264: 127-139.
- De la Torre AI; Jimenez JA; Carballo M; Fernández C; Roset J; Muñoz MJ. 2000. Ecotoxicological evaluation of pig slurry. *Chemosphere*, 41, 1629-1635.
- De Temmerman L; Vanongeval L; Boon W; Hoenig M; Geypens M. 2003. Heavy metal content of arable soils in Northern Belgium. *Water Air and Soil Pollution*, 148, 61-76.
- Del Castilho P; Chardon WJ; Salomons W. 1993. Influence of cattle-manure slurry application on the solubility of cadmium, copper, and zinc in a manured acidic, loamy-sand soil. *Journal of Environmental Quality*, 22, 689-697.
- Dolan S; Bolger T. 1997. Differences in the chemistry of leachates from forest and grassland soil associated with the addition of pig slurry – A lysimeter experiment. *Biology and Environment – Proceedings of the Royal Irish Academy*, 97B, 173-183.
- L’Herroux L; Le Roux S; Appriou P; Martínez J. 1997. Behaviour of metals following intensive pig slurry applications to a natural field treatment process in Brittany (France). *Environmental Pollution*, 97, 119-130.
- Moreno-Caselles J; Moral R; Pérez-Murcia M; Pérez-Espinosa A; Rufete B. 2002. Nutrient value of animal manures in front of environmental hazards. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 33, 3023-3032.
- Núñez-Delgado A; López Periago E; Díaz-Fierros Viqueira F. 2002. Pollution attenuation by soils receiving cattle slurry after passage of a slurry-like feed solution. Column experiments. *Bioresource Technology*, 84, 229-236.
- Romkens PFAM; Salomons W. 1998. Cd, Cu, and Zn solubility in arable and forest soils: Consequences of land use changes for metal mobility and risk assessment. *Soil Science*, 163, 859-871.
- Schafer WM. 1979. Variability of mine soils and natural soils in Southeastern Montana. *Soil Science Society of America Journal* 43: 1207-1212.
- Smith SR. 1997. Rhizobium in soils contaminated with copper and zinc following the long-term application of sewage sludge and other organic wastes. *Soil Biology & Biochemistry*, 29, 1475-1489.
- Wilcke W; Bol R; Amelung W. 2002. Fate of dung-applied copper in a British grassland soil. *Geoderma*, 106, 273-288.

INFLUÊNCIA DA ÁRVORE E DA PASTAGEM MELHORADA NA DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE C ORGÂNICO E N E NA MINERALIZAÇÃO DE N EM SOLOS DE MONTADO DE PORTUGAL

Garcês, A.¹, Gómez-Rey, M.X.¹, Vasconcelos, E.² & Madeira, M.¹

Instituto Superior de Agronomia, Departamento de Ciências do Ambiente¹, Departamento de Química Agrícola e Ambiental², Tapada da Ajuda, 1349-017 Lisboa, Portugal, Tel:+351213653264, Fax:+351212653031, E-mail:anagarcez@isa.utl.pt

Tree influence on the Spatial Distribution of Carbon and Nitrogen and on the N mineralization in Portuguese Oak Woodlands with Improved Pastures.

Abstract

*Oak woodlands in Portugal (Montados) are like savannas areas, where trees are commonly wide spaced. The spatial variability of C and N contents in cork oak woodland (*Quercus suber*) with improved pasture subjected to intensive grazing were assessed, and the potential of N mineralization was also assessed in these areas and in those with natural cover by biological aerobic and anaerobic incubations. Contents of C and N were higher beneath tree canopy than in the open, especially in the upper soil horizons (0-10 cm). Beneath tree canopy those contents decrease with increasing distance to tree trunk. The potential of N mineralization was greater under tree canopies compared to open grassland, and in improved pastures compared with natural cover. Differences between areas beneath tree canopy and in the open may be ascribed to the incorporation of organic matter through roots and litterfall and also to different microbiological activity in the case of N mineralization. Differences between N mineralization in areas with improved pastures and with natural cover are due to different microbiological activity.*

Keywords: Oak woodlands; carbon; mineral nitrogen; mineralization

Introdução

As árvores têm influência positiva nas propriedades físicas e químicas do solo (Noble & Randall, 1998), tais como o aumento do teor de matéria orgânica e de nutrientes, nomeadamente o N. De acordo com Hernández (1998), quando a densidade das árvores é inferior a 50 árvores ha⁻¹, os efeitos sobre as propriedades do solo confinam-se à área da projecção vertical da copa das árvores, originando “ilhas” de fertilidade. A maior parte dos montados apresenta uma densidade inferior a 80 árvores ha⁻¹ (DGF, 2001) e, tem, tal como as formações congêneres espanholas (*dehesas*), características estruturais semelhantes às savanas e, em particular, às savanas da Califórnia, em que patente a diferença entre as áreas que se encontram sob a projecção vertical da copa das árvores e fora desta (Hernández, 1998; Dahlgren *et al.*, 1997; Gallardo *et al.*, 2000).

Nos montados, a quantidade e qualidade do substrato orgânico e as condições de temperatura e humidade do solo das áreas sob a projecção vertical da copa das árvores são diferentes das do solo que não é influenciado pela copa das mesmas. Assim, estas condições, e a maior quantidade de N no solo sob a copa das árvores, poderá determinar potenciais de mineralização de N mais elevados do que naquelas fora da influência das árvores. Tal é o caso de savanas semiáridas do Quênia, onde Belsky *et al.* (1989) encontraram valores do N mineralizável e de biomassa microbiana maiores na zona de influência da copa de árvores do que na zona exterior.

Sendo os montados sistemas agroflorestais de zonas mediterrâneas onde se espera que as alterações climáticas se façam sentir de forma acentuada na vegetação (De Angelis *et al.*, 2000), e que de acordo com o “Programa de Acção Nacional de Combate à Desertificação” se localizam em zonas que apresentam um elevado índice de susceptibilidade à desertificação, importa avaliar sistemas de uso que conduzam à melhoria da qualidade do solo. Uma vez que, em Portugal, os estudos sobre as características do solo e a mineralização de N em sistemas de árvores espaçadas e em particular em montados (Nunes, 2004) são escassos e, além disso, não têm contemplado áreas com pastagem melhorada, avaliou-se o efeito das árvores no teor de C e de N e na mineralização deste no solo, bem como o efeito da instalação de pastagem melhorada na mineralização de N.

Área de estudo

O presente estudo foi efectuado na herdade do Monte dos Esquerdos (ME), localizada no concelho de Monforte, na região do Alentejo (Portugal), entre os paralelos 39° 07' e 39° 08' de latitude norte, e entre os meridianos 7° 29' e 7° 30' de longitude oeste, a cerca de 300 m de altitude. O local tem uma temperatura média anual de 15,2 °C e uma precipitação média anual da ordem de 600-650 mm. Segundo a classificação de Köppen, a área caracteriza-se por um clima mesotérmico húmido, com Verão seco e muito quente (Csa).

A área de estudo apresenta um relevo ondulado suave, sendo a classe de declive mais frequente a de 5-8%, e situa-se, segundo Zbyszewski & Ferreira (1968), numa área constituída essencialmente por ortognaisses graníticos biotíticos. Predominam os Solos Litólicos Não Húmicos Pouco Insaturados, Normais, de granitos (SROA, 1970), correspondendo sobretudo aos Leptossolos Eutricos (e eventualmente Leptossolos Dístricos) da Legenda da FAO (1988). A vegetação consiste num montado de *Quercus suber* (30-40 árvores ha⁻¹), que foi sujeito a cultura cerealífera até ao final da década de 1970. A partir daí foram instaladas pastagens melhoradas de gramíneas e leguminosas. As amostragens de solo foram efectuadas numa área com pastagem instalada em 1979 e com um encabeçamento médio de 8 ovelhas ha⁻¹, e numa outra com vegetação herbácea natural.

Metodologias

Para o estudo do efeito das árvores na distribuição espacial de C orgânico e de N no solo, foi seleccionado um sobreiro (*Q. suber*) na área de pastagem melhorada. As amostragens foram feitas na área circundante ao tronco da árvore a partir de uma circunferência com um diâmetro correspondente ao dobro do raio máximo da copa da árvore (6,5 m), na qual se delimitou uma quadrícula com quadrados de 2mx2m e em cujos vértices se realizaram as amostragens do solo, por sondagem, às profundidades de 0-10 e 10-20 cm. Colheram-se ainda amostras, à profundidade de 0-10 cm, numa área com vegetação herbácea natural.

De modo a avaliar o efeito da árvore e da pastagem melhorada na mineralização de N da camada superficial (0-10 cm) do solo, efectuaram-se, na área com pastagem, 12 amostragens sob a projecção da copa de uma árvore e 12 amostragens fora da projecção vertical da mesma. Numa área adjacente, com vegetação herbácea natural, efectuaram-se igualmente 12 amostragens aleatórias. Cada um dos conjuntos de 12 amostras foi reunido de modo a obter 4 repetições. As amostras colhidas para a avaliação da quantidade e distribuição espacial do C orgânico e do N no solo, foram secas ao ar e posteriormente numa estufa a 40 °C, após o que foram passadas por um crivo com orifícios de 2 mm de diâmetro. As amostras utilizadas para avaliar a mineralização do N, depois de colhidas foram, passadas por um crivo com orifícios de 5 mm de diâmetro.

A avaliação da mineralização de N foi efectuada por incubação aeróbia e anaeróbia. As incubações aeróbias duraram 24 semanas e foram conduzidas numa câmara de incubação, à capacidade de campo e à temperatura de 25 °C. O substrato terroso foi colocado em sacos de plástico. Periodicamente (0,2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 20 e 24 semanas) avaliou-se a produção líquida de N mineral e a humidade das amostras, repondo esta última quando necessário. A extracção das formas minerais de N (N-NH₄⁺ e N-NO₃⁻) foi efectuada com 50 mL de uma solução de KCl 2M que se adicionava a tubos de centrífuga, contendo 10 g de substrato terroso.

Nas incubações anaeróbias foram usados recipientes de plástico, com 60 mL de capacidade, 10 g de substrato terroso, aos quais se juntaram 25 mL de água destilada. Depois de fechados, os recipientes foram colocados numa câmara de incubação a 40 °C, onde foram mantidos durante 14 dias. No termo da incubação o conteúdo dos recipientes foi lavado com 25 mL de uma solução de KCl 4M para tubos de centrífuga, resultando assim numa solução extractante de 50 mL de KCl 2M. A extracção do N mineral foi efectuada através de uma agitação dos tubos de centrífuga durante uma hora, em agitador rotativo, seguida de uma centrifugação e filtragem.

O teor de C orgânico total das amostras de solo foi determinado por via húmida, pelo método descrito por De Leenheer & Van Hove (1958). O teor de N total de solo foi determinado, como descrito por Póvoas & Barral (1992), num sistema de destilação Kjeltex Auto 1030 Analyser. Os teores de N-NH₄⁺ e de N-NO₃⁻ foram determinados por espectrofotometria de absorção molecular num analisador automático de fluxo segmentado (Houba *et al.*, 1994)

A mineralização líquida de N foi determinada pela diferença entre o N mineral acumulado no final da incubação e o determinado no início da mesma. Na análise estatística, usou-se o programa SPSS versão 13.0. No âmbito da inferência estatística, após confirmar a normalidade e a homogeneidade das variâncias, a comparação de dois valores médios com base em amostras independentes foi realizada através de um teste t-Student (*independent-sample t-test*). Quando a normalidade ou a homogeneidade das variâncias não se verificou, procedeu-se à transformação logarítmica dos dados e, quando esta não resultou, efectuaram-se testes não paramétricos de Mann-Whitney. As diferenças foram consideradas significativas para uma probabilidade de significância igual ou inferior a 0,05.

Resultados e discussão

Distribuição espacial do C orgânico e do N

O teor médio de C orgânico variou significativamente com o local da amostragem e com a profundidade do solo (0-10 e 10-20 cm) (Quadro 1). Com efeito, sob a copa da árvore, esse teor atingiu 23,9 g kg⁻¹ na profundidade de 0-10 cm, enquanto que fora da influência da mesma foi de 14,0 g kg⁻¹ na área com pastagem e de 12,5 g kg⁻¹ na área com vegetação herbácea natural; os teores determinados a 10-20 cm de profundidade foram significativamente inferiores, tendo sido, respectivamente sob a projecção vertical da copa da árvore e fora desta, de 12,0 e de 8,6 g kg⁻¹.

Quadro 1: Teor (média ± desvio padrão) de C orgânico (g C kg⁻¹ solo) e N total (g N kg⁻¹ solo), às profundidades de 0-10 e 10-20 cm, na área sob a projecção vertical da copa da árvore (SC) e na área fora da influência da mesma (FC) em solos com pastagem e numa área com vegetação herbácea natural (VN). Para a mesma área de estudo, letras diferentes na mesma linha ou números diferentes na mesma coluna correspondem a diferenças significativas (p≤0,05) pelo teste t-Student ou pelo teste não paramétrico de Mann-Whitney.

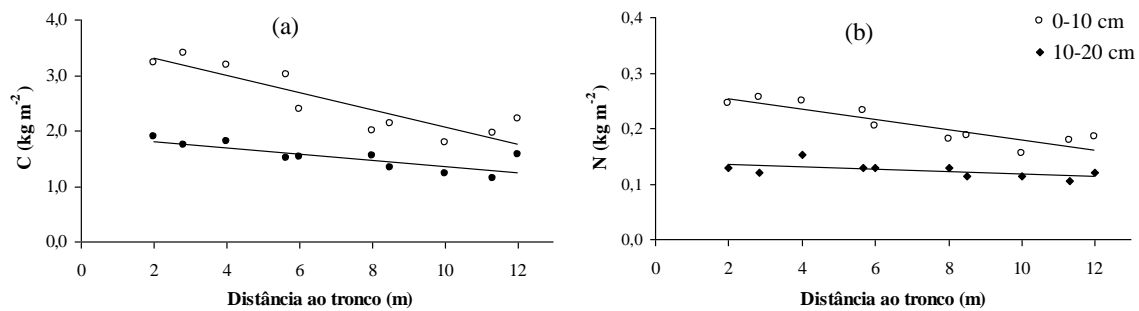
Profundidade (cm)	C orgânico			N		
	SC	FC	VN	SC	FC	VN
0 – 10	23,87 ^{a,1} ± 6,54	14,01 ^{b,1} ± 2,57	12,45 ^b ± 0,07	1,88 ^{a,1} ± 0,39	1,22 ^{b,1} ± 0,18	1,04 ^b ± 0,07
10 – 20	12,00 ^{a,2} ± 2,74	8,61 ^{b,2} ± 1,64	-	0,95 ^{a,2} ± 0,21	0,76 ^{b,2} ± 0,10	-

A acumulação de C orgânico no solo não influenciado pela copa das árvores deve-se essencialmente à necromassa (aérea e subterrânea) das espécies herbáceas. Sob a copa da árvore, a este efeito soma-se a influência da deposição da folhada (Dahlgren *et al.*, 1997) e da senescência das raízes finas da árvore (Jackson *et al.*, 1997), o que seguramente justifica o maior teor de C orgânico aí observado. A instalação da pastagem melhorada não contribuiu tão acentuadamente para o aumento do stock de C orgânico no solo.

Sendo o N, tal como o C orgânico, um componente essencial da matéria orgânica, está implícita uma relação estreita entre esta e o N total. Assim, o elevado retorno de matéria orgânica devido à folhada e às raízes finas das árvores correspondeu a teores de N total no solo sob a projecção vertical da copa das árvores (1,9 e 1,0 g kg⁻¹, respectivamente, a 0-10 e 10-20 cm de profundidade) superiores aos observados nas áreas fora dessa influência (1,2 e 0,8 g kg⁻¹, respectivamente, a 0-10 e 10-20 cm de profundidade). Esta tendência segue a observada, para o C orgânico, noutros sistemas em que as árvores são muito espaçadas entre si (Mordelet *et al.*, 1993; Gallardo *et al.*, 2000; Nunes, 2004). Tal como observado para o C orgânico, a pastagem melhorada não aumentou significativamente o teor de N total no solo (1,22 e 1,04 g kg⁻¹, respectivamente no solo da área com pastagem melhorada e no solo com vegetação herbácea natural).

Nas profundidades consideradas, a quantidade de C orgânico e N no solo diminuiu com o aumento da distância ao tronco das árvores, sendo o gradiente de variação mais acentuado na camada de 0-10 cm do que na de 10-20 cm (Figura 1).

Figura 1: Variação da quantidade média de C orgânico(a) e N (b) (kg N m^{-2}) com o aumento da distância ao tronco (m), nas camadas de 0-10 e 10-20 cm de profundidade.

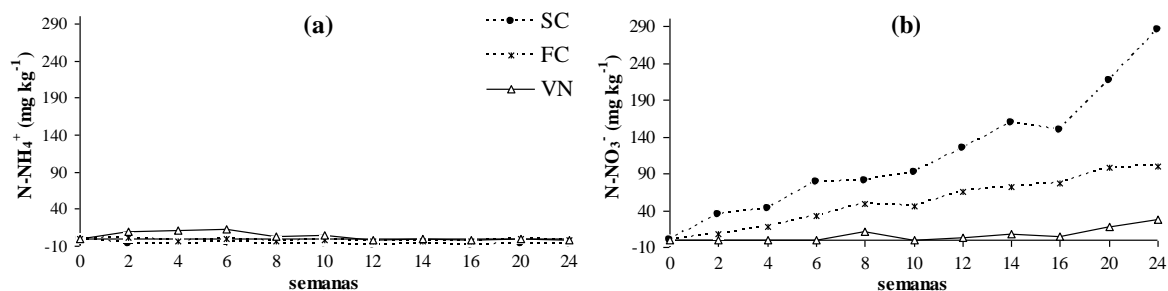


Mineralização do N

Nos primeiros 14 dias de incubação aeróbia verificou-se um acentuado decréscimo do teor de N-NH_4^+ do solo sob a copa da árvore, o qual traduz o efeito da nitrificação ou, ainda, da imobilização desta forma mineral de N. Fora da copa da árvore o decréscimo no teor de N-NH_4^+ do solo apenas se verificou a partir da segunda semana no caso da área com pastagem, e a partir da sexta semana no caso da área com vegetação herbácea natural. Após os primeiros decréscimos sucederam-se decréscimos ligeiros, conduzindo no final da incubação a uma amonificação líquida negativa (-1,6, -7,4 e -2,7 $\text{mg N-NH}_4^+ \text{ kg}^{-1}$ solo, respectivamente nas amostras colhidas nas áreas com pastagem sob e fora da copa da árvore e na área com vegetação herbácea natural) (Figura 2; Quadro 2).

Ao longo da incubação aeróbia, verificou-se quase sistematicamente a ocorrência de nitrificação, pelo que, no fim da mesma, a nitrificação líquida foi positiva. Esta (Figura 2, Quadro 2) foi significativamente maior nas amostras colhidas na área com pastagem melhorada do que naquela com vegetação herbácea natural (28,2 $\text{mg N-NO}_3^- \text{ kg}^{-1}$). Na primeira verificou-se ainda que a nitrificação foi superior no solo sob a projecção da copa da árvore (284,6 $\text{mg N-NO}_3^- \text{ kg}^{-1}$) do que na área exterior (99,8 $\text{mg N-NO}_3^- \text{ kg}^{-1}$).

Figura 2: Valores médios acumulados (para $n=4$) da (a) amonificação líquida ($\text{mg N-NH}_4^+ \text{ kg}^{-1}$ solo) e da (b) nitrificação líquida ($\text{mg N-NO}_3^- \text{ kg}^{-1}$ solo) no solo, sob a projecção vertical da copa das árvores (SC), fora da influência da copa das árvores (FC) e com vegetação herbácea natural (VN) ao longo de 24 semanas de incubação em condições aeróbias.



A maior mineralização de N no solo da área sob a copa da árvore relativamente às restantes duas áreas estudadas deverá estar relacionado com o maior teor de N total (1,94 mg kg^{-1}) no solo das primeiras do que nas segundas (cerca de 1,0 mg kg^{-1}). No entanto, uma vez que a mineralização específica do N foi também significativamente mais elevada na área sob a projecção vertical da copa da árvore (146,8 mg N g^{-1} N total) do que nas restantes (24,9-96,3 mg N g^{-1} N total), pode afirmar-se que a maior mineralização de N no solo da área sob a copa da árvore se deve, não só ao maior teor de N total aí existente, mas também a diferentes características do solo das áreas sob a copa da árvore. Uma vez que a razão C/N do solo sob a copa da árvore (14,0) era superior à observada fora daquela área (11,7 e 12,0, respectivamente no solo com pastagem melhorada e com vegetação herbácea natural) também não poderá ser a qualidade do substrato a responsável pela maior mineralização de N sob a copa da árvore. Deste modo, a maior mineralização de N ocorrida no solo sob a copa da árvore deverá estar relacionada, como noutra estudo sugerem Charley &

West (1977), com diferenças na intensidade da actividade biológica e na quantidade de microorganismos amonificantes e nitrificantes que ocorrem no solo das áreas sob a copa das árvores e fora das mesmas.

Quadro 2: Valores médios acumulados \pm desvio padrão (para $n=4$) da amonificação líquida ($\text{mg N-NH}_4^+ \text{ kg}^{-1}$ solo), nitrificação líquida ($\text{mg N-NO}_3^- \text{ kg}^{-1}$ solo), mineralização líquida ($\text{mg N-NH}_4^+ + \text{N-NO}_3^- \text{ kg}^{-1}$ solo) e mineralização específica ($\text{mg N g}^{-1} \text{ N total}$) do solo em áreas com pastagem melhorada (PM) sob (SC) e fora da projecção vertical da copa das árvores (FC) e em áreas com vegetação natural (VN) ao fim de 24 semanas de incubação aeróbia. Para a mesma forma mineral de N, letras diferentes na mesma linha correspondem a diferenças significativas ($p \leq 0,05$) pelo teste t-Student ou pelo teste não paramétrico de Mann-Whitney.

Vegetação	N-NH ₄ ⁺		N-NO ₃ ⁻ mg N kg ⁻¹ solo		N-(NH ₄ ⁺ + NO ₃ ⁻)		N-(NH ₄ ⁺ + NO ₃ ⁻) mg N g ⁻¹ N total	
	SC	FC	SC	FC	SC	FC	SC	FC
PM	-7,40 $\pm 0,26$	-1,64 $\pm 0,63$	284,56 $\pm 36,38$	99,78 $\pm 19,53$	277,17 $\pm 36,52$	98,13 $\pm 19,02$	146,76 $\pm 24,63$	96,25 $\pm 31,81$
VN		-2,65 $\pm 0,24$		28,15 $\pm 10,48$		25,50 $\pm 10,23$		24,90 $\pm 9,2$

O solo na pastagem melhorada apresentava um teor de N total igual ao solo da área com vegetação herbácea natural (cerca de 1 g kg^{-1}), pelo que a diferença da mineralização líquida só poderá ser explicada por diferenças na actividade biológica entre as áreas referidas, como é corroborado pela menor mineralização específica ($24,9 \text{ mg N g}^{-1} \text{ N total}$) no solo com vegetação natural do que no da pastagem melhorada ($96,3 \text{ mg N g}^{-1} \text{ N total}$).

Na incubação anaeróbia, e à semelhança da incubação aeróbia, as amostras colhidas sob a projecção vertical da copa da árvore apresentaram uma mineralização de N significativamente superior à observada nas colhidas na área exterior a essa projecção. A mineralização de N foi de $133,0 \text{ mg kg}^{-1}$ de solo, sob a projecção vertical da copa da árvore, descendo para cerca de metade fora da projecção vertical da copa da mesma ($70,7 \text{ mg kg}^{-1}$) e na área com vegetação herbácea natural ($66,5 \text{ mg kg}^{-1}$). No entanto não se verificaram na mineralização específica diferenças significativas ($68,6$, $64,9$ e $63,3 \text{ mg N g}^{-1} \text{ N total}$, respectivamente, na área de pastagem sob e fora da copa da árvore e na área de vegetação natural) indicando que a diferença de N total das amostras colhidas nas áreas sob e fora da copa terá sido o factor de maior importância nas diferenças observadas na mineralização ocorrida naquelas áreas.

Conclusões

Os sobreiros nos montados determinam maior acumulação de C orgânico e de N no solo, contribuindo para a resistência deste ao processo de desertificação. A acumulação de C orgânico e N diminui progressivamente com o aumento da distância ao tronco das árvores, mostrando que a influência destas vai para além do limite da projecção vertical da sua copa. As árvores determinam uma maior mineralização de N, o que se deve, não só à maior quantidade de matéria orgânica e de azoto acumulada na sua área de influência mas também às diferenças inerentes à actividade biológica. A pastagem melhorada, embora não tendo efeitos significativos no teor de C orgânico e de N total, determina uma maior taxa de mineralização de N. Assim, a maior eficiência na disponibilização do N na pastagem melhorada está em correspondência com particularidades da actividade biológica dos solos da mesma.

Referências Bibliográficas

- Belsky, A.J., Amundson, R.G., Duxbury, J.M., Riha, S.J., Ali, A.R. & Mwonga, S.M. 1989. The effects of trees on their physical chemical, and biological environments in a semi-arid savanna in Kenya. *J. App.Ecol.* 26: 1005-1024.
- Charley, J.L. & West, N.E. 1977. Micropatterns of N-mineralization activity in soils of some shrubs dominated semidesert ecosystems of Utah. *Soil Biol. Biochem.* 9: 357-365.
- Dahlgren, R.A., Singer, M.J. & Huang, X. 1997. Oak tree and grazing impacts on soil properties and nutrients in a California oak woodland. *Biogeochemistry* 39: 45-64.

- De Angelis, P., Chigwerwe, K.S. & Mugnozza, G.S. 2000. Litter quality and decomposition in a CO₂-enriched Mediterranean forest ecosystem. *Plant and Soil* 224: 31-41.
- De Leenheer, L. & Van Hove, J. 1958. Determination de la teneur en carbone organique des sols. Etude critique des méthodes titrimétriques. *Pédologie* 8: 39-77.
- DGF. 2001. Inventário Florestal Nacional. Portugal Continental. 3ª Revisão 1995-1998. Direcção-Geral das Florestas, Lisboa.
- FAO. 1988. FAO/UNESCO Soil Map of the World. Revised Legend with corrections. World Resources Report 60. FAO, Rome. (Reprinted as Technical Paper 20, ISRIC. Wageningen, 1994).
- Gallardo, A., Rodríguez-Saucedo, J.J., Covelo, F. & Fernández-Alés, R. 2000. Soil nitrogen heterogeneity in a *Dehesa* ecosystem. *Plant and Soil* 222: 71-82.
- Hernández, C.G. 1998. Ecología y fisiología de la dehesa. In C.G. Hernández (ed.) *Aprovechamiento Sostenible de los Recursos Naturales*, pp. 53-94. Editora Agrícola Española S.A., Madrid.
- Houba, V.J.S., Novozamsky, I. & Termminghoff, E. 1994. *Soil Analysis Procedures*. Wageningen Agricultural University, Wageningen.
- Jackson, R.B., Mooney, H.A. & Schulze, E.D. 1997. A global budget for fine roots biomass, surface area, and nutrient contents. *Ecology* 94: 7362-7366.
- Matson, P.A. & Vitousek, P.M. 1981. Nitrification potentials following clearcutting in the Hoosier National Forest. *Indiana For. Sci.* 27: 781-791.
- Mordelet, P., Abbadie, L. & Menaut, J.C. 1993. Effects of tree clumps on soil characteristics in a humid savanna of West Africa (Lamto, Côte d'Ivoire). *Plant and Soil* 153: 103-111.
- Noble, A.D. & Randall, P.J. 1998. *How Trees Affect Soils*. Rural Industries Research and Development Corporation, Kingston.
- Nunes, J. 2004. *Interação Solo: Árvore Isolada em Montados de Azinho (Quercus rotundifolia Lam.): Processos Fundamentais*. Dissertação de Doutoramento. Universidade de Évora, Évora.
- Póvoas, I. & Barral, M.F. 1992. Métodos de análise de solos. *Comunicações do Instituto de Investigação Científica e Tropical, Série de Ciências Agrárias*, 10.
- Sá, C.S. 2001. *Influência do Coberto Arbóreo (Quercus suber L.) em Processos Ecofisiológicos da Vegetação Herbácea em Áreas de Montado*. Dissertação de Doutoramento. Universidade de Évora, Évora.
- SROA 1970. *Carta dos Solos de Portugal na escala 1:50 000. Folha 32 D Sousel*. Serviço de Reconhecimento e de Ordenamento Agrário, Lisboa.
- Zbyszewski, G. & Ferreira, O.V. 1968. *Carta Geológica de Portugal na escala de 1:50 000. Notícia explicativa da folha 32 D - Sousel*. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.

SISTEMAS DE PRODUCCION HORTICOLA ORGANICA vs. CONVENCIONAL: VARIABLES EDAFOLÓGICAS QUE LOS CARACTERIZAN.

Giuffré L.¹, Romaniuk R.¹, Conti M. E.¹ y Oberti A.² (*ex aequo*)

1. Cátedra Edafología, Facultad de Agronomía, Universidad de Buenos Aires
Av. San Martín 4453, (C1417DSE) Bs. As, Argentina. Tel.: (+54)-11-4524-8059
2. Cátedra Horticultura, Facultad de Agronomía, Universidad de Buenos Aires
Av. San Martín 4453, (C1417DSE) Bs. As, Argentina. Tel.: (+54)-11-4524-8011

ORGANIC vs. CONVENTIONAL HORTICULTURAL PRODUCTION SYSTEMS: SOIL VARIABLES FOR THEIR CHARACTERIZATION.

SUMMARY

The purpose of this study was to develop the differences among the organic, transition and conventional horticultural production systems. The study was carried out in Pereyra Iraola Park, located in the surroundings of La Plata City, Buenos Aires, Argentina. The soil was classified as Vertic Argiudoll. Three situations corresponding to the systems previously enunciated were considered. Total organic carbon, extractable phosphorous and pH were determinate. Data were analysed by multivariate analysis. The highest values of total organic carbon were founding under the organic production system, with a maximum of 2.61%, and it also presented the lowest pH values. The conventional system showed the highest values of extractable phosphorous. The management systems were separated in different levels using the cluster analysis. The total organic carbon was closed associated with the organic production system by the principal components analysis. Transition, and especially conventional production system were associated with the extractable phosphorous and pH. The transition system represents an intermediate state among the conventional and organic production systems. The main soils variables analysed were satisfactory to evaluate the differences among the horticulture production management systems in urban soils.

Keys words: *soil variables, horticultural production, organic system, conventional system.*

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es estudiar las diferencias existentes entre los sistemas de producción hortícola orgánica, en transición y convencional. El trabajo se llevó a cabo en el parque Pereyra Iraola, situado en los alrededores de la Ciudad de La Plata, Buenos Aires, Argentina. Los suelos son Argiudoles vérticos. Se estudiaron tres situaciones correspondientes a los sistemas enunciados anteriormente. Dentro de cada situación se tomaron muestras de tres establecimientos representativos de cada tipo de manejo. Se realizaron determinaciones de carbono orgánico total, fósforo extractable y pH. Los datos fueron analizados mediante análisis multivariado. El sistema orgánico presentó en promedio el mayor porcentaje de carbono, con un máximo de 2.61% y los menores valores de pH. En el sistema convencional se encontraron en todos los casos los mayores valores de fósforo extractable. El análisis de conglomerados logró diferenciar a los distintos sistemas de manejo, agrupándolos en distintos niveles. Mediante el gráfico de componentes principales pudo observarse que los establecimientos bajo producción orgánica mostraron mayor asociación al carbono orgánico. Los establecimientos en transición y convencional presentaron mayor grado de asociación al fósforo y al pH, y esta tendencia fue mas fuerte en el sistema convencional. El sistema en transición, representarían un estadio intermedio entre el sistema convencional y el orgánico. Los estudios edafológicos de las principales variables estudiadas resultaron satisfactorios para evaluar las diferencias entre distintas situaciones de manejo de suelos urbanos bajo producción hortícola.

Palabras claves: variables edafológicas, producción hortícola, sistema orgánico, sistema convencional.

INTRODUCCIÓN

El último milenio ha impuesto grandes cambios en todos los aspectos de la existencia humana sobre la Tierra, y uno de ellos ha sido los grandes impactos de la humanidad sobre los ecosistemas terrestres, los que están siendo transformados con un ritmo sin precedentes (Hobbs and Harris, 2001). En cuanto a los agroecosistemas, se requiere que sean productivos, y que su manejo permita conservar los recursos, y la sustentabilidad se basará en el mantenimiento de una buena condición a través del tiempo (Hess *et al.*, 2000).

Los agrosistemas que utilizan grandes cantidades de agroquímicos, llamados también sistemas de altos insumos externos deben ser monitoreados cuidadosamente de modo de evaluar su influencia sobre el ambiente. Un enfoque netamente productivista, que tienda solamente hacia la maximización del beneficio económico, soslaya la importancia de los aspectos ecológicos y socioeconómicos que marcarán la sustentabilidad de los agrosistemas. La agricultura sustentable debe ser suficientemente productiva, económicamente viable, ecológicamente adecuada, cultural y socialmente aceptable y técnicamente posible (Sarandón, 2002).

El manejo de los ecosistemas agrícolas y terrestres en pos de abastecer las necesidades de la creciente población mundial ha repercutido en la capacidad y resiliencia de los suelos y en el funcionamiento del ecosistema para mantener el balance global de materia y energía (Doran, 1999). Doran y Parkin (1994) han definido la calidad del suelo como: “la capacidad de un suelo para sustentar la actividad biológica, mantener la calidad ambiental y promover la salud de plantas y animales”. Mantener o incrementar la calidad del suelo es esencial para sostener la productividad agrícola. La utilización de indicadores de calidad ha mostrado su potencial para diferenciar la calidad del suelo en áreas que reciben prácticas agrícolas contrastantes (Reganold *et al.*, 2001, Bending *et al.*, 2004).

Los ecosistemas urbanos son mosaicos complejos en los cuales las características biofísicas son transformadas a través del tiempo por la acción de las diversas actividades humanas (Dow, 2000). La agricultura urbana existe desde siempre en países en desarrollo, y en América Latina es en la actualidad una estrategia de supervivencia que favorece la esperanza por un futuro mejor (Madaleno, 2001).

En suelos urbanos y periurbanos de Buenos Aires, pueden encontrarse explotaciones hortícolas convencionales, con alta dependencia de insumos externos, explotaciones dentro del modelo de producción orgánico, con baja dependencia de insumos externos y explotaciones en transición entre modelos convencionales y orgánicos.

Los sistemas con una alta dependencia de insumos externos, en caso de no ser correctamente manejados y/o dosificados, pueden afectar la calidad de los productos, de los recursos naturales y la biodiversidad de los agrosistemas.

El objetivo de este trabajo es estudiar las diferencias existentes entre los sistemas de producción hortícola orgánicos, en transición y convencional, mediante el análisis multivariado de las principales variables edafológicas que caracterizan a los suelos en estudio.

MATERIALES Y MÉTODOS

1. Lugar de estudio: Parque Pereyra Iraola

Se estudiarán diferentes establecimientos hortícolas dentro del parque Pereyra Iraola, situado en los alrededores de la Ciudad de La Plata, Provincia de Buenos Aires, Argentina. Los suelos de estudio son Argiudoles vérticos. Se eligieron tres situaciones contrastantes de manejo:

- Producción hortícola orgánica (1-2-3)
- Producción hortícola convencional (4-5-6)
- Producción hortícola en proceso de transición de convencional a orgánica (7-8-9)

Dentro de cada situación se tomaron muestras de tres establecimientos representativos de cada tipo de manejo.

1. Muestreo

Se trabajó a nivel establecimiento, con un muestreo observacional. Se tomaron tres muestras de suelo por situación, en áreas homogéneas de media hectárea, georreferenciadas con GPS. Cada muestra estuvo compuesta por tres submuestras y fueron extraídas a una profundidad de 0- 20 cm.

2. Determinaciones Analíticas

Se realizaron las siguientes determinaciones:

Físico- químicas: pH actual (Page, 1982)

Químicas: Fósforo extractable (Page, 1982)

Bioquímicas: Carbono orgánico total (Nelson y Sommers, 1982).

3. Análisis estadístico

Según Wander y Bollero (1999), el análisis multivariado puede ser considerado importante para la evaluación de la calidad de los suelos. La investigación de calidad del suelo enfatiza la naturaleza multifacética del mismo y requiere que los aspectos biológicos, físicos y químicos de los suelos sean considerados simultáneamente.

Se analizaron los datos mediante análisis multivariado. Se realizaron pruebas de:

- Análisis de conglomerados
 - Componentes principales
- El análisis de conglomerados permite agrupar objetos descriptos por un conjunto de valores de varias variables. El agrupamiento de objetos es frecuentemente utilizado como método exploratorio de datos con la finalidad de obtener mayor conocimiento sobre la estructura de las observaciones en estudio. Esta técnica permite reunir unidades de estudio cuya similitud es máxima bajo algún criterio.

Para poder tener una mayor comprensión de la separación por conglomerados de las observaciones, es aconsejable realizar un análisis de componentes principales. Dicho análisis permite visualizar en un mismo gráfico observaciones y variables, así es posible identificar asociaciones entre observaciones, entre variables y entre observaciones y variables en un mismo espacio.

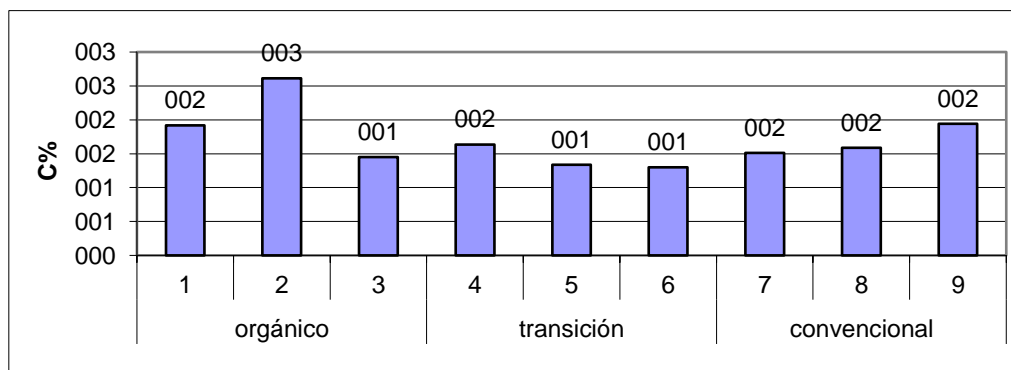
Se utilizó el programa estadístico *Infostat*.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los sistemas orgánicos presentaron en general mayor porcentaje de carbono (Fig. 1), debido a que en los mismos son habituales las prácticas de incorporación de abonos y de cobertura con rastrojo en superficie. Esto provoca un incremento en la materia orgánica en comparación a los otros sistemas de manejo.

Los valores de carbono de los establecimientos bajo manejo convencional son menores que los presentes en los sistemas orgánicos, debido a que no son frecuentes las prácticas de incorporación de abonos y/o cobertura de superficie; pero son mayores a los encontrados bajo los sistemas de transición por presentar estos últimos menor producción de biomasa que los sistemas convencionales.

Figura 1: Carbono orgánico total (%) para los diferentes sistemas de manejo.



En los establecimientos bajo producción orgánica se encontraron los menores valores de pH (Fig. 2), lo que podría estar asociado a los mayores contenidos de materia orgánica y a la acidificación que la misma provoca en los suelos.

Los valores de pH de los sistemas convencional y en transición, son semejantes entre ellos y ambos mayores a los encontrados en los sistemas orgánicos.

El sistema convencional, presenta los mayores valores de fósforo (Fig. 3), debido a que en dicho sistema son frecuentes las prácticas de aplicación de fertilizantes inorgánicos fosforados en altas dosis, lo que explicaría los altos valores encontrados para dicha variable.

El sistema en transición representaría un estadio intermedio entre los orgánicos y los convencionales, ya que van reduciendo paulatinamente las dosis de fertilizantes aplicados y comienzan a aplicar abonos verdes u/o enmiendas orgánicas.

Mediante el análisis de conglomerados (Fig. 4) podemos observar los diferentes agrupamientos, según las diferencias en los sistemas de manejo de los suelos. Se destaca en este gráfico la asociación de los tres establecimientos orgánicos.

Figura 2: pH de los sistemas orgánico, transición y convencional.

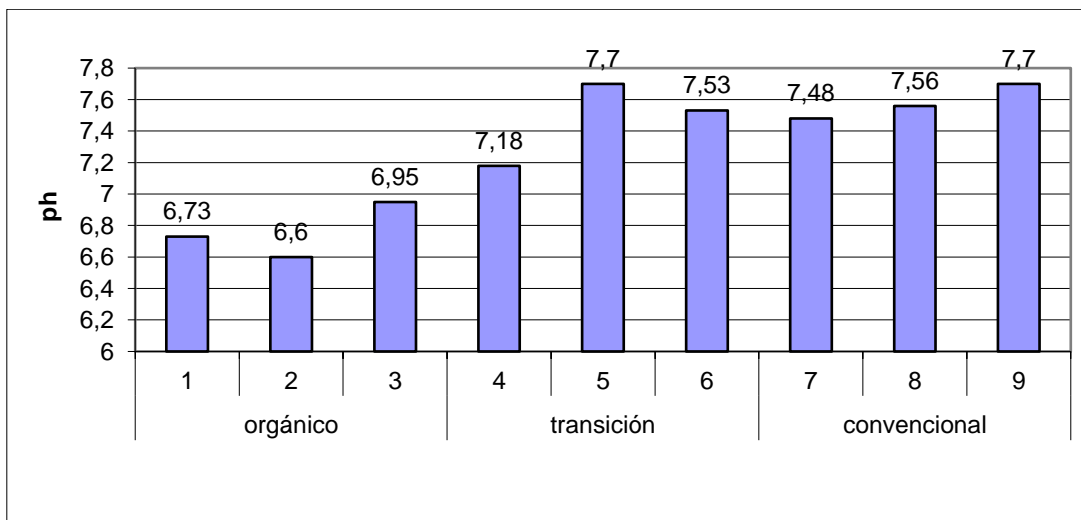
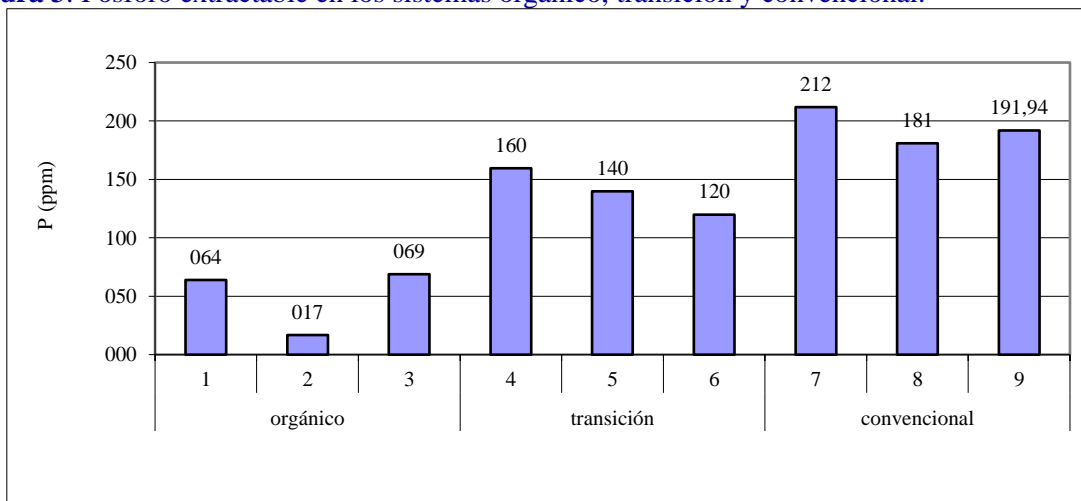
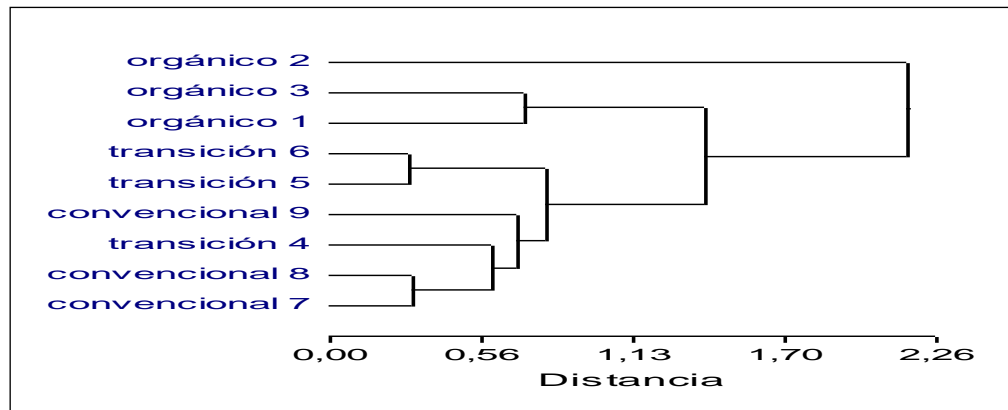


Figura 3: Fósforo extractable en los sistemas orgánico, transición y convencional.



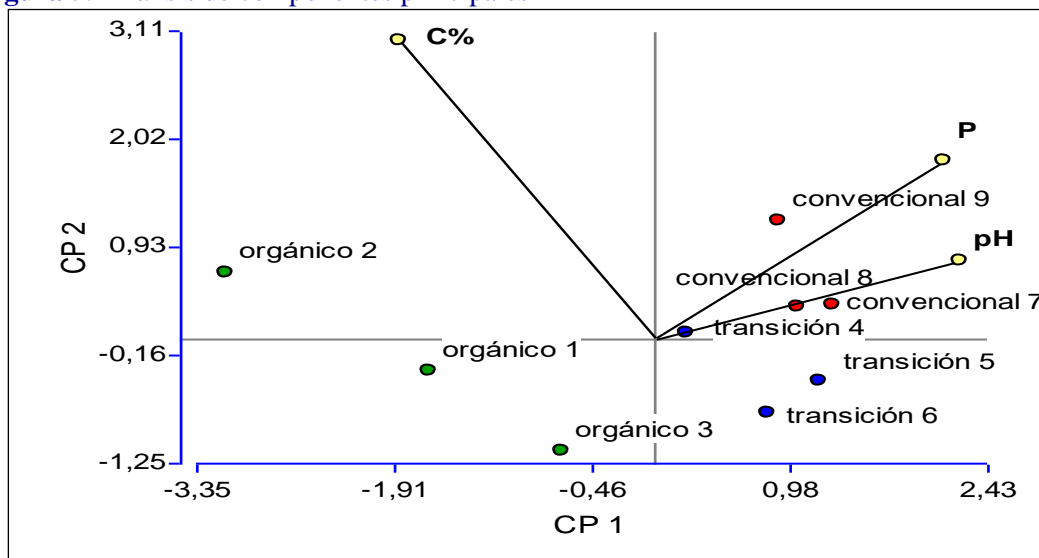
En el gráfico de componentes principales (Fig. 5), podemos el mayor grado de relación con el carbono orgánico que presentan las situaciones de manejo orgánico. Los establecimientos convencionales estarían más asociados a las variables fósforo y pH, y el grupo de transición se ubica en el estadio intermedio de conversión de sistemas tradicionales en orgánicos.

Figura 4: Análisis de conglomerados.



El análisis multivariado de las principales variables edafológicas que caracterizan a los suelos resulta útil tanto para diferenciar los sistemas de manejo orgánico, convencional y en transición, como así también para poder establecer asociaciones entre las variables y las situaciones. Este tipo de análisis, conjuntamente con un muestreo en el tiempo, nos permitiría monitorear los efectos de los diferentes sistemas de manejo sobre los suelos y trazar una trayectoria de sustentabilidad. De esta forma sería posible elegir el sistema de manejo más conveniente en cuanto a la conservación del recurso edáfico.

Figura 5: Análisis de componentes principales



CONCLUSIONES

Los estudios edafológicos de las principales variables estudiadas resultaron satisfactorios para evaluar las diferencias entre distintas situaciones de manejo de suelos urbanos en producción hortícola:

orgánico, en transición y convencional. El sistema orgánico estuvo principalmente asociado al carbono orgánico, mientras que el sistema convencional mostró una fuerte relación con el fósforo extractable y el pH y la situación de transición representaría un estadio intermedio entre el sistema orgánico y el convencional.

BIBLIOGRAFÍA

- Bending, G.D., Turner, M.K., Rayns F., Marx, M.C., Wood, M., 2004. Microbial and biochemical soil quality indicators and their potential for differentiating areas under contrasting agricultural management regimes. *Soil Biology and biochemistry* 36:1785-1792.
- Doran, J.W., 1999. Soil health and global sustainability: translating science into practice. In: *Proceedings of International Workshop on Soil Quality as an Indicator of Sustainable Land Management*. Goulandris Natural History Museum. Gaia Environmental Research and Education Center, Athens, Greece, pp. 7.
- Doran, J.W. and Parkin, T.B. 1994. Defining and assessing soil quality. In: Doran, J.W., Coleman, D.C., Bezdicek, D.E., Stewart, B.A. (Eds.), *Defining soil quality for a Sustainable Environment*. Soil Science Society of America, Madison, pp.:3-21.
- Dow K. 2000. Social dimensions of gradients in urban ecosystems. *Urban Ecosystems* 4: 255–275.
- Hess, G.R., Campbell, C.L, Fiscus, D.A. 2000. A conceptual model and indicators for assessing the ecological condition of agricultural land. *J. Environ. Qual.* 29,728-737.
- Hobbs, R.J., Harris, J.A... 2001. Restoration Ecology: repairing the earth's ecosystems in the new millennium. *Restoration Ecology* 9,239-246.
- InfoStat. 2002. *InfoStat, versión 1.1. Manual del Usuario*. Grupo InfoStat, FCA, Universidad Nacional de Córdoba. Primera Edición, Editorial Brujas Argentina.
- Madaleno I.M. Urban Agriculture Supportive Policies In Latin America. 2001. *City Farmer*, Canada's Office of Urban Agriculture
- Nelson D W, Sommers L E. 1982. Total carbon, organic carbon and organic matter. En: Page A L (Ed). *Methods of soil analysis. Part 2*. American Society of Agronomy, USA, Agronomy 9:539-579. Page A.L. (ed).1982. *Methods of soil analysis (part 2). Chemical and microbiological properties*. 2º ed., N° 9 (Part 2) in the series Agronomy. American Society of Agronomy, Inc., Soil Science Society of America, Inc. Publisher, Madison, Wisconsin. USA. 1159 pp.
- Reganold, J.P., Glover, J.D., Andrews, P.K., Hinman, H.R., 2001. Sustainability of three apple production systems. *Nature* 410: 926-930.
- Sarandón S. 2002. La agricultura como actividad transformadora del ambiente. En: *Agroecología. El camino hacia una agricultura sustentable*. S. Sarandón (ed.) E.C.A. La Plata, Argentina: 23-47.
- Wander MM y Bollero GA. 1999. Soil Quality assessment of tillage impacts in Illinois. *Soil Science Society of American Journal*. 63:961-971.

ACUMULACIÓN DE COBRE EN SUELOS DE VIÑEDOS (PORTUGAL)

M. Isabel González Hernández* y Luis Rui Martins Dias**

*Unidad Docente de Edafología. Universidad de Salamanca (España) mimg@usal.es.

**Escola Superior Agraria de Ponte de Lima, Refoios (Portugal).

Cu accumulation in vineyard soils (Portugal)

Abstract

Vineyard soils have been contaminated by Cu as a consequence of the long-term use of Cu salts ("Bordeaux mixture", $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CuSO}_4$) as fungicide against mildew. The main aim of this paper is to measure the accumulation and distribution of Cu in soils, as a step for understanding Cu accumulation in soils and also its availability to flora and fauna. Soil physical and chemical properties and total and available soil Cu were measured in soil samples from the vineyard region of "green wine" in Northern Portugal. Results show that the soil Cu has an anthropogenic origin and also that the soil organic matter has strong influence on the Cu distribution through the soil profile. Total Cu concentration varied considerably exceeding the value of 100 mg kg^{-1} in 40 % of the soils sampled. Cu concentration was higher in the upper part of the soil. In the older vineyard, the total Cu concentration decreases more gradually when the soil depth increases, but there is a good correlation between age and the soil Cu content.

Key words: Copper, Heavy metals, Vineyard soils, Soil contamination,

INTRODUCCIÓN

La mayoría del Cu existente en el suelo procede del material original pero, en las zonas cultivadas, parte de ese Cu es de origen antrópico introducido en el suelo como consecuencia de determinadas prácticas agrícolas (Barzi et al., 1996). El Cu es utilizado frecuentemente como fungicida, bactericida, fertilizante y como inductor de crecimiento para los animales (Tiller y Merry, 1981). Las propiedades fungicidas del Cu han sido ampliamente reconocidas desde hace mucho tiempo; la mezcla de sulfato de Cu y cal apagada ("caldo bordelés") sigue utilizándose en la actualidad, aunque se está reemplazando por compuestos de Cu menos solubles, como Cu_2O y $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Richardson, 1997) que presentan efectos menos tóxicos para el suelo. De cualquier forma, el uso del Cu como fungicida está ampliamente extendido, por lo que en algunos suelos agrícolas aparece acumulación de Cu debido a los prolongados tratamientos realizados. Se han adicionado elevadas concentraciones de Cu a suelos de viñas (*Vitis vinifera*) para combatir el *mildium* de la vid (*Plasmopora viticola*), hongo muy común sobre todo en aquellas zonas donde la climatología se caracteriza por elevadas precipitaciones. Se han detectado altas concentraciones de Cu en viñedos de todo el mundo, como en Francia $100\text{-}1500 \text{ mg kg}^{-1}$ (Flores Vélez et al., 1996; Besnard, 1999) o en Australia $11\text{-}320 \text{ mg kg}^{-1}$ (Pietrzak y McPhail, 2004). Sin embargo, es necesario conocer el estado del Cu edáfico y su concentración para poder identificar su beneficio y potencial toxicidad.

Aunque el contenido en Cu total edáfico es el indicador utilizado para conocer los niveles de deficiencia y toxicidad, dicho parámetro no aporta suficiente información acerca del posible impacto ambiental. La disponibilidad del Cu a la biota (como nutriente o tóxico) y su movilidad, son los factores más importantes que se han de considerar a la hora de la evaluación de su efecto al Medio Ambiente (Pietrzak y McPhail, 2004); además, hay que tener en cuenta que a ello contribuyen no sólo las propiedades fisicoquímicas del suelo, sino también el clima, los organismos y la propia fuente de contaminación (McLaughlin et al., 2000).

Los fungicidas cúpricos se han utilizado ampliamente para proteger distintos cultivos como frutales, patata, tomates y arroz. Se trata de un metal poco tóxico para el hombre y otros animales, siendo su utilización recomendada en agricultura biológica cuando se encuentra en la forma de "caldo bordelés". En los últimos años se ha comenzado a utilizar fungicidas orgánicos de síntesis, pero los compuestos de Cu son los preferidos para realizar los distintos tratamientos, aunque intentándose reducir lo máximo posible (dos o tres tratamientos anuales). El consumo de fungicidas depende de las condiciones climáticas, ya que está en función de la humedad de la zona.

En Portugal se ha realizado la aplicación sistemática de fungicidas cúpricos desde el siglo pasado, momento en que se identificaron las primeras infecciones de *mildium*. Para hacerse una idea en

Portugal (1991/92) el 80 % de los fungicidas utilizados se emplearon en el cultivo de la vid. Por otra parte, los fungicidas constituyen el 60 % de los pesticidas consumidos, de los cuales el 2 % de los fungicidas son compuestos de Cu. Con la aplicación sistemática de fungicidas cúpricos se origina a lo largo de los años una contaminación del suelo cuyos niveles es necesario cuantificar.

El objetivo de este trabajo es conocer la incidencia en el suelo del Cu aplicado al cultivo de viñas durante varios años en viñedos del Norte de Portugal, tanto en cuanto a la distribución en los mismos, como la disponibilidad para las plantas.

MATERIALES Y MÉTODOS

El área de estudio se encuentra situada en el Nordeste de Portugal, en la zona influenciada por el río Miño que pertenece a la denominación de origen de los “*vinhos verdes*” (subregión de Lima).

Las características climáticas están determinadas por un clima atlántico con precipitaciones superiores a los 700 mm a⁻¹ y temperaturas suaves (T_m = 10 °C), lo cual facilita el desarrollo de *P. vitícola*.

La geología de la zona corresponde a esquistos y granitos sobre los que se han desarrollado suelos con una granulometría gruesa y, si la topografía los permite, se clasifican como *Cambisoles dístricos* al poseer bajo grado de saturación.

En la zona de Ponte de Lima (NO de Portugal) se seleccionaron 25 puntos de muestreo en diferentes cultivos de viñas de la misma variedad (*V. vinifera*) en un entorno de 30 km², con edades diferentes entre 10 y 60 años y, por tanto, con distinto número de tratamientos con fungicidas cúpricos (caldo bordelés). Se han obtenido datos de viñas de 10, 20, 30 50 y 60 años, aunque no todas con el mismo número de puntos de muestreo debido a la dificultad de encontrar cronología detallada. En cada una de los puntos seleccionados se tomaron muestras edáficas a cuatro profundidades de 0-20, de 20-40, de 40-60 y 60-80 cm. Además, se tomaron tres puntos de muestreo de suelos de la zona sin cultivar, con vegetación natural de *Quercus pyrenaica* (rebollo) que serán consideradas como referencia o testigo. Se caracterizaron los suelos representativos de la zona y se realizó un control previo de la distribución del Cu a lo largo del perfil edáfico, especialmente en las inmediaciones de la raíz, para posteriormente hacer el seguimiento en los distintos puntos seleccionados. Paralelamente se determinaron todos aquellos factores edáficos que influyen en la disponibilidad del Cu en el suelo, tales como granulometría, pH, contenido de C orgánico (COS) y capacidad de cambio catiónico (CIC). Los métodos aplicados fueron los habituales de la Unidad Docente de Edafología y Química Agrícola (Universidad de Salamanca). El Cu asimilable se extrajo con *EDTA*, ya que es uno de los extractantes que mejor responde al Cu (Beckett, P.H.T., 1989); el Cu total se obtuvo por ataque ácido con HNO₃, HCl, HF y HBO₃; la determinación final se realizó por espectrofotometría de absorción atómica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos se presentan en las tablas 1 y 2.

Como se observa en la Tabla 1 los valores de los parámetros evaluados descienden en términos generales con la profundidad, como corresponde a los tipos de suelos clasificados, de lo que se deduce que, como era de esperar la mayor intensidad de los procesos edáficos se realizan en los primeros centímetros del perfil edáfico.

Todos los suelos estudiados son ácidos, de textura franca y, en mayor proporción, francoarenosos; el pH en agua varía desde 3,6 hasta 6,6, lo cual indica que hay un predominio de cargas negativas en los coloides del suelo; estos valores disminuyen con la profundidad como la mayor parte de los parámetros edáficos. Se observa que existe muy pequeña variación del pH respecto a las muestras del suelo testigo y que no se ha encontrado correlación entre los valores de pH y los del contenido en Cu.

Debido a la escasa presencia de arcilla las características derivadas del complejo coloidal se atribuyen fundamentalmente a la materia orgánica edáfica (MOS).

El contenido en COS se encuentra entre el 12,8 y 44,9 mg kg⁻¹ en el primer horizonte considerado, con valores medios del 20,4 mg kg⁻¹, y entre 10,9 y 32,5 mg kg⁻¹ en el segundo horizonte como se aprecia en la Tabla 1, valores que influyen en la distribución de las formas de Cu, ya que la afinidad del Cu por la MOS ha sido reconocida por muchos autores (Senesi *et al.*, 1989; Ponizovsky *et*

al.,1999) y generalmente se acepta que juega un importante papel respecto a la movilidad del Cu. Sin embargo, en este caso no se encuentra correlación ($r = 0,351$, $p > 0,05$), a pesar de que los contenidos de COS varían ampliamente.

La CIC presenta valores medios, dependiendo en gran medida a la cantidad de MOS (entre 1,9 y 7,7 %), ya que la presencia de arcilla es muy pequeña en los perfiles (valores medios del 11 %) sin mostrar variación sensible a lo largo del perfil.

Tabla 1. Valores físicos y fisicoquímicos de los suelos

Profundidad	pH (H ₂ O)	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)	COS (mg kg ⁻¹)	CIC (cmol kg ⁻¹)	Cu asim. (mg kg ⁻¹)
- 20 cm							
Media	5,5±0,6	60±6,4	28±6,8	11,0±2,8	28±9,3	14,9±2,7	167±147
Máximo	6,6	75,1	37,6	16,9	44,9	20,4	472
Mínimo	3,6	47,4	18,9	6,0	12,8	9,8	9,9
- 40 cm							
Media	5,6±1,0	60±6,9	29±6,5	11,1±4,9	24±8,2	13,1±2,7	127±134
Máximo	6,3	75,1	37,1	17,8	32,5	16,9	431
Mínimo	5,2	46,8	18,2	6,7	10,9	9,0	2,7
- 60 cm							
Media	5,5±1,3	59±6,5	30±7,7	11,1±4,7	22±10,3	13,5±3,8	62±59
Máximo	6,0	75,1	38,4	15,9	44,0	17,3	230
Mínimo	5,0	46,1	20,4	6,6	12,0	8,9	3,2

Los valores de Cu obtenidos, tanto de total como de extraíble, presentan entre sí una correlación lineal positiva, habiéndose considerado el total de las muestras analizadas en la comparación (N = 99; Fig 1). Cuando se representan los valores del Cu total frente a la profundidad del perfil se observa que, al igual que lo reseñado por Pietrzak, U. y McPhaile, D.C. (2004), este decrece alcanzándose los valores más altos en el horizonte superior. Si se consideran los valores medios para cada una de las muestras analizadas, se encuentra que dichos valores son muy superiores a los obtenidos en los suelos testigo (Tabla 2), con lo que se puede afirmar que la incidencia de la aplicación de funguicidas cúpricos origina un aumento considerable de los valores de Cu en el suelo, sobre todo en los horizontes más superficiales (Kabata-Pendias y Pendias, 2001).

En la mayoría de las muestras analizadas el contenido de Cu total sobrepasa los valores considerados como niveles permitidos en la U. E. para suelos ácidos, con un rango entre 50-150 mg kg⁻¹. La legislación de U.S.A. (1993) es más permisiva, elevando esos valores hasta 750 mg kg⁻¹. En el área de estudio, el 40 % de las muestras presentaron valores por encima de 150 mg kg⁻¹, a veces algunos de ellos triplicando esa cantidad. Si se refieren por horizontes se puede señalar que se sobrepasa ese valor en un 51 % de los epipedones y en un 40 % en el segundo horizonte.

Si se tiene en cuenta la edad de los suelos sometidos a tratamientos con funguicida cúprico se observa (Fig. 3) una clara relación entre el contenido en Cu y la edad; partir de los 30 años aparecen cantidades importantes de Cu en el suelo, siguiendo, aumentando hasta los 60 años (periodo más alto considerado en este estudio). Se observa una neta diferencia entre la cantidad de Cu presente en los viñedos más antiguos y los más jóvenes. No se dispone de información para poder diferenciar el comportamiento del suelo cuando las cepas son jóvenes o viejas, por lo que no se ha podido corroborar lo observado por Pietrzak *et al.* (2004) que sugieren que las cepas jóvenes están más predispuestas a la infección por hongos que las antiguas, por lo que hay que administrar a estas últimas menor cantidad de producto y, por tanto, se aprecia una disminución del Cu en la parte más superficial en los viñedos más antiguos, según se hayan rejuvenecido las capas o no. Cuando se observa la relación del Cu total con la profundidad y la edad se aprecia que la disminución con la profundidad en los horizontes superiores es más lenta en los viñedos más antiguos, debido probablemente a la mayor cantidad de Cu acumulado y al lavado hacia zonas más profundas del perfil.

Si la concentración de Cu total está en los límites ambientales considerados (UE, EPA), entonces la profundidad de la contaminación podría considerarse como un indicador ambiental de la calidad del suelo, algo que no se ha tenido en cuenta en la contaminación por metales pesados en muchos países (McLaughlin *et al.*, 2000).

Tabla 2. Valores de Cu total de las muestras de viñedos y testigos.

Profundidad (cm)	Cu total viñedo (mg kg ⁻¹)			Cu total testigo (mg kg ⁻¹)		
	media	máx.	mín.	media	máx.	mín.
- 20	166±147	472	9,9	2,1±0,37	2,5	1,7
- 40	127±134	431	2,7	1,8±0,30	2,1	1,5
- 60	62±58,5	230	3,2	1,7±0,24	2,0	1,4
- 80	16±13,3	48	0,5	1,7±0,32	1,9	1,3

Fig. 1. Correlación del Cu total y Cu extraíble.

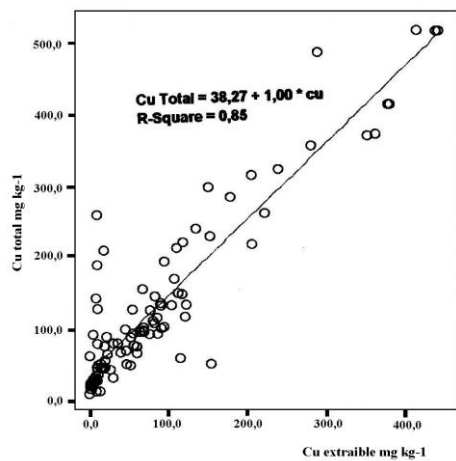


Fig. 2. Relación del Cu con la profundidad.

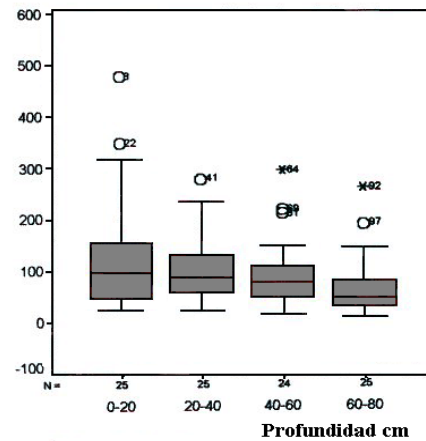
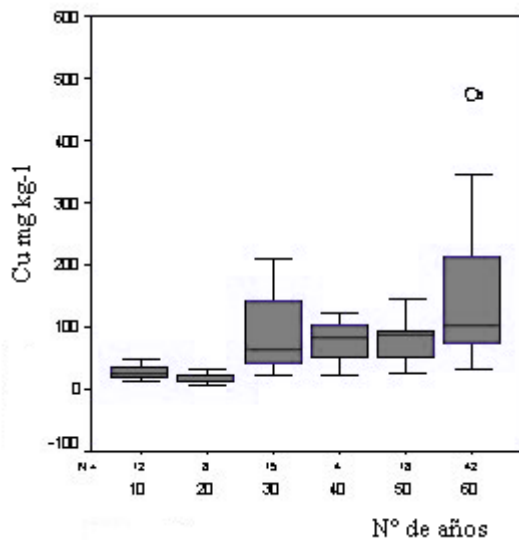


Fig. 3. Relación del Cu con la edad.



CONCLUSIONES

De todo lo anteriormente expuesto cabe concluir que:

- a) El empleo reiterado de funguicidas cúpricos en suelos ácidos, con características climáticas de elevadas precipitaciones y temperaturas suaves, y con cultivo de viñedos origina una acumulación importante de Cu en el mismo fundamentalmente en los horizontes más superficiales,
- c) Existe una relación clara entre los años de aplicación del funguicida cúprico y la presencia de Cu en el suelo, alcanzándose a partir de los 30 años niveles que, en muchos casos, sobrepasan los límites permitidos por la U. E.

BIBLIOGRAFÍA

- BARZI F., NAIDU R. y MCLAUGHLIN M.J., 1996. Contaminants and Australian soil environment. En: R. NAIDU, R.S. KOOKUNA, D.P. OLIVER, S. ROGERS y M.J. MCLAUGHLIN (eds). Contaminants and the soil Environment in the Australasia-Pacific Region: Proceeding of the First Australasia Pacific Conference. Kluwer Academic Publ., Boston, pp 451-484
- BECKETT, P.H.T., 1989 The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges and sludge-treated soils. *Advances in Soil Science* 9, 143-179
- BESNARD E., CHENU C. y ROBERT M., 1999. Distribution of copper in vineyard soils, as influenced by organic amendments. Symposium J09-Environmental Pollution and Natural Backgrounds. Journal of Conference Abstracts, Cambridge Publ., Oxford. <http://www.campublic.co.uk/science/publications/JconfAbs/4/564.html> (01.12.00).
- FLORES VELEZ L.M., DUCAROIR J., JAUNET A.M. y ROBERT M., 1996. Study of the distribution of copper in an acid sandy vineyard soil by three different methods. *European Journal of Soil Science* 47: 523-532
- KABATA-PENDIAS A., 2001. Trace elements in Soils and plants. CRC, Boca Raton.
- McLAUGHLIN M.J., HAMON R. E. MCLAREN R.G., SPEIR T.W. y ROGERS S.L., 2000. Review: A biodisponibility-bases rationale for controlling metal and metalloid contamination of agricultural land in Australian and New Zeland. *Australian Journal of Soil Research*, 38: 1037-1086
- PIETRZAK, U. y MCPHAIL, D.C., 2004. Copper accumulation, distribution, and fractionation in vineyard soils of Victoria, Australia. *Geoderma* 122: 151-166
- PONIZOVSKY A., STUDENIKINA T.A. y MIRONENKO E.V., 1999. Copper retention as affected by complex formation with tartaric and fulvic acids. En: H. Selim e I. Iskandar (eds). Fate and transport of heavy metals in thevaose zone. Lewis Publ., Boca Raton.
- RICHARDSON H. W. 1997. Copper fungicides bactericides. En: H.W RICHARDSON (edt), Handbook of copper Compounds and applications. Marcel Dekker, New York, pp 93-122
- SENESI N., SPOSITO G., HOLTZCLAW K.M. y BRADFORD, G.R. 1989. Chemical properties of metal-humic acid fractions of a sewage sludge-amended Aridisol. *J. Environ. Quality* 18: 186-194
- TILLER K.G. y MERRY R.H., 1981. Copper pollution of agricultural soils. En: J.F. LONCRAGAN, A.D. ROBSON y R.D. GRAHAM (Edts) Proceedings of the Golden Jubilee International Symposium on Copper in Soils and Plants. Academic Press, Sydney, pp 119-137.

PROCESOS ANTROPO-EDÁFICOS FRECUENTES EN LA RESERVA DE LA BIOSFERA JARAGUA-BAHORUCO-ENRIQUILLO (REP. DOMINICANA)

Hernández, A. J.⁽¹⁾; Vizcayno, C.⁽²⁾; Alexis, S.⁽¹⁾; y Pastor, J.⁽²⁾

⁽¹⁾ Dpto. Ecología Universidad de Alcalá. E-mail: anaj.hernandez@uah.es

⁽²⁾ Centro Ciencias Medioambientales CSIC, Madrid. E.mail: jpastor@ccma.csic.es

SOIL-ANTROPIC FREQUENT PROCESSES IN THE JARAGUA-BAHORUCO-ENRIQUILLO BIOSPHERE RESERVE (DOMINICAN REP.)

Abstract

The relationships between the fertility (N, P, K) and the different types of forest and use forms in the superficial layer of 40 samples have been studied. Also, Al and heavy metals contamination in relation with the lithology have been investigated. Cutting down and burning forest for agricultural uses, and industrial exploitation of bauxite and limestone produced alterations in the soil processes.

Key words: Biosphere Reserve, soil fertility, soil pollution, heavy metals.

Introducción y objetivos

La tala y quema en los bosques tropicales húmedos para usos agrícolas o de pasto, vienen siendo las prácticas más habituales de la población humana ubicada en el territorio de la única Reserva de la Biosfera existente en la República Dominicana. Estas actividades, unidas a la explotación de la bauxita y de la caliza, conllevan alteraciones en los suelos de los ecosistemas. Por otra parte, la agricultura intensiva, generalmente con regadío, y la deposición de basuras en las áreas ocupadas por el bosque tropical seco, alteran también los suelos. Esta realidad nos ha llevado a plantear el estudio de los principales procesos implicados en la capa superficial de los suelos de los ecosistemas más frecuentes de esta reserva por la acción antrópica.

Material y métodos

Área de estudio y muestreo. Podríamos resumir el perfil geológico diciendo que en la zona baja del territorio de estudio predominan las margas. Sin embargo, a partir de los 14 m sobre el nivel del mar, se inician las terrazas kársticas hasta alcanzar una elevación entre los 50-60 m. Se encuentran yacimientos de bauxita sobre los 365 m y también a partir de 1.200 hasta los 1.645 m. Es, además, la zona más meridional de República Dominicana, siendo por ello la más afectada por los huracanes y tormentas tropicales del área, al estar situada más dentro de su trayectoria ordinaria, que el resto del país. Los huracanes han sido factores conformantes de los actuales ecosistemas, sobre todo en las zonas costeras y en el sistema de lagunas costeras.

La selección de los puntos de muestreo se ha realizado de acuerdo con las unidades paisajísticas del territorio (Tolentino y Peña, 1998), englobando además los usos del suelo. Se ha recogido un total de 40 muestras de la capa superficial edáfica, (0-20 cm.) en cinco puntos al azar en cada sistema a lo largo de un transecto que va desde los 1.300 m. hasta los 5 m. sobre el nivel del mar, combinando pues el gradiente altitudinal que condiciona los diferentes bosques tropicales de la zona, así como las áreas de agricultura intensiva. Todas las muestras se localizan en los dos grandes Parques Nacionales de esta Reserva de la Biosfera: Sierra de Bahoruco y Jaragua.

La ubicación de las muestras de suelo se corresponden con los ecosistemas mencionados a continuación: “Bosque tropical de coníferas” y “Bosque latifoliado”, categoría que abarca al “Bosque latifoliado nublado”; se sitúan entre los 3.085 y 800 m los primeros y entre 800-400 m los segundos, con una precipitación anual media de 900 a 2.000 mm año⁻¹. Los primeros se encuadran en la unidad geomorfológica “Sierra de Bahoruco”, correspondiendo a sistemas no cultivables o sólo para explotación forestal. La OEA (1967), se refiere a esta zona como al “bosque muy húmedo montano” y al “bosque húmedo subtropical”. El bosque seco, con suelos que corresponden a la unidad geomorfológica “Karst de Jaragua”, presenta una vegetación sometida a 3-5 meses de paralización vegetativa. Corresponden al denominado por la OEA (1967) “bosque seco subtropical” y “bosque espinoso subtropical”. Por último, “Bosque de Humedales” y “Matorrales de Humedales Salobres”; los

primeros están inundados solo en las épocas lluviosas (Manglares de Tierra Firme), con sales disueltas en los suelos; una altura entre 5 y 20 metros y una densidad entre 70 y 85 % de cobertura y se localizan en Cabo Rojo, en la costa Suroeste del Parque Nacional Jaragua y al Noreste de la Laguna de Oviedo.

Análisis fisicoquímicos de los suelos. Se ha determinado el pH en agua, el contenido de materia orgánica y de elementos vinculados a la fertilidad (N, P, K) así como los niveles total y asimilable del Al, Fe, Mn, y totales de Cu, Cd, Zn, Pb y Cr. Estos últimos se han determinado por espectroscopia de emisión de plasma, tras moler los suelos con mortero de ágata y someterlos a ataque ácido con HNO₃ y HClO₄ en proporción 4:1. Los datos de fertilidad se analizaron comparando valores medios entre los grupos mediante la prueba no-paramétrica de la U de Mann Whitney.

La fracción arcilla (<2µm) se obtuvo a partir de suspensiones acuosas al 1 % en agua desionizada MilliRo-4 de Millipore, de muestras previamente tamizadas a 2 mm, mediante sedimentación. Los líquidos se succionaron a través de bujías Chamberlain de porosidad L-3 con el objeto de no modificar las propiedades de las arcillas. La identificación mineralógica de las muestras se realizó mediante difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Philips X'Pert con radiación CuK $\alpha_{1,2}$. Las condiciones de excitación fueron de 40 KV y 50 mA. Se utilizó un monocromador secundario de grafito, un contador miniproportional y los diagramas se registraron con una velocidad de barrido de 0.02° 2θ/s. Dada la existencia de mezclas de minerales de la arcilla y como consecuencia de ciertas similitudes cristalográficas fue necesario la obtención de los siguientes difractogramas de cada una de las muestras: a) polvo desorientado, b) agregado orientado seco al aire (AO); c) agregado orientado solvatado con etilenglicol y d) agregados orientados sometidos a temperaturas de 300 y 500 ° C durante 3 horas. La estimación semicuantitativa de los distintos minerales presentes en las muestras se ha calculado utilizando los difractogramas de polvo desorientado y agregado orientado y los factores de intensidad propuestos por Schultz (1964) y Ortega (1979).

Resultados

En este trabajo se presentan los resultados relacionados con los procesos antropodéficos ligados a las dos principales actividades de uso en los bosques tropicales de los dos Parques Nacionales: la agricultura y la explotación de la bauxita. En la tabla 1 se muestran los parámetros relacionados con la fertilidad de los suelos analizados. Por lo general, se presentan contenidos más bajos en los suelos con usos agrícolas, excepto para el P, debido a la aplicación de fertilizantes como hemos comprobado con los agricultores. Así como la M.O. y el N se sitúan en niveles altos de fertilidad, no ocurre lo mismo para los fosfatos, especialmente para los suelos ácidos y con Al. En la figura 1, se pueden observar los contenidos asimilables de Al, Fe y Mn dado que son absorbidos por los cultivos herbáceos ocasionando toxicidad al ser elevados; ese sería el caso del Al, ya que por encima de 50 mg/kg, como ocurre en los suelos de los bosques tropicales húmedos, se considera que este elemento puede ser contaminante.

Los metales pesados que presentan los suelos analizados en cada ecosistema y usos frecuentes se muestran así mismo en las figuras 2 y 3. El Cu y el Zn son oligoelementos indispensables para la vida, pero el exceso de los mismos, como ocurre en los suelos del bosque húmedo latifoliado puede ocasionar toxicidad para los cultivos. Cr, Cd y Ni son los metales que, en casi todos los suelos utilizados en la agricultura, están por encima de los niveles de referencia considerados con posibilidad de contaminación de los mismos.

El análisis mineralógico de la fracción arcilla (Tabla 2), nos indica que, según disminuye la altitud el contenido en calcita aumenta. En el Bosque tropical húmedo de coníferas, la explotación de la cantera de bauxitas, ésta produce una alteración dando lugar a una transformación del hidróxido Al(OH)₃ (gibbsita) a oxihidróxido AlOOH (boehmita). En el bosque tropical nublado, el suelo utilizado para uso agrícola contiene cuarzo; sin embargo en el húmedo latifoliado el suelo empleado para uso agrícola no tiene cuarzo y los minerales con mayor grado de alteración son más abundantes.

Tabla 1. Niveles medios (mg/100g suelo para el P, K y Ca) y desviaciones típicas de parámetros edáficos de fertilidad. (BTr = bosque tropical; H = húmedo; n = nublado; c = coníferas; l = latifoliado; s = seco; VRSU = vertedero de residuos sólidos urbanos. Letras diferentes en los mismos grupos y columnas indican que las diferencias entre casos son, al menos, significativamente fiables al 90%).

Ecosistema	Usos	pH	N total %	M. O. %	P (P ₂ O ₅)	K ⁺	Ca ⁺⁺
------------	------	----	-----------	---------	------------------------------------	----------------	------------------

BTr. Hc	N	5,5±0,3 a	0,683±0,391 a	16,1±5,4 a	2,2±1,6 a	13,5±9,3 a	172±134,4 a
	A	4,9±0,4 b	0,352±0,372 a	7,7±7,9 a	3,8±4,6 a	17,5±20,5a	57,0±14,1 a
BTr. Hn	N	7,7±0,1 a	0,800±0,243 a	13,0±3,8 a	12,8±17,3 a	17,0±2,8 a	805±113,1 a
	A	7,4±0,7 a	0,628±0,376 a	11,1±6,0 a	19,5±8,8 a	18,2±5,2 a	608±79,1 b
BTr. Hl	N	7,3±0,4 a	0,875±0,168 a	15,7±3,3 a	9,0±5,6 a	28,5±20,5a	563±222,7 a
	A	7,4±0,4 a	0,500±0,082 b	9,8±0,7 b	15,7±13,3 a	15,8±2,3 a	520±172,5 a
Bs	N	7,9±0,2 a	0,484±0,393 a	10,9±7,9 a	4,2±5,9 a	41,5±49,4 a	607±95,4 a
	A	8,0±0,2 a	0,355±0,077 a	6,0±0,4 a	16,5±0,7 b	35,0±43,8 a	553±3,5 a
Manglar	N	8,0	0,360	3,8	22,5	31,0	465,0
	A	7,8	0,096	1,9	8,0	7,0	430,0
	VRSU	8,2±0,1	1,00±0,210	5,7±0,5	32,8±45,6	111,5±2,1	463±3,5

Figura 1. Niveles de Al, Fe y Mn asimilables (mg/K) en suelos representativos de los sistemas estudiados (comparación entre el ecosistema y dos situaciones antrópicas).

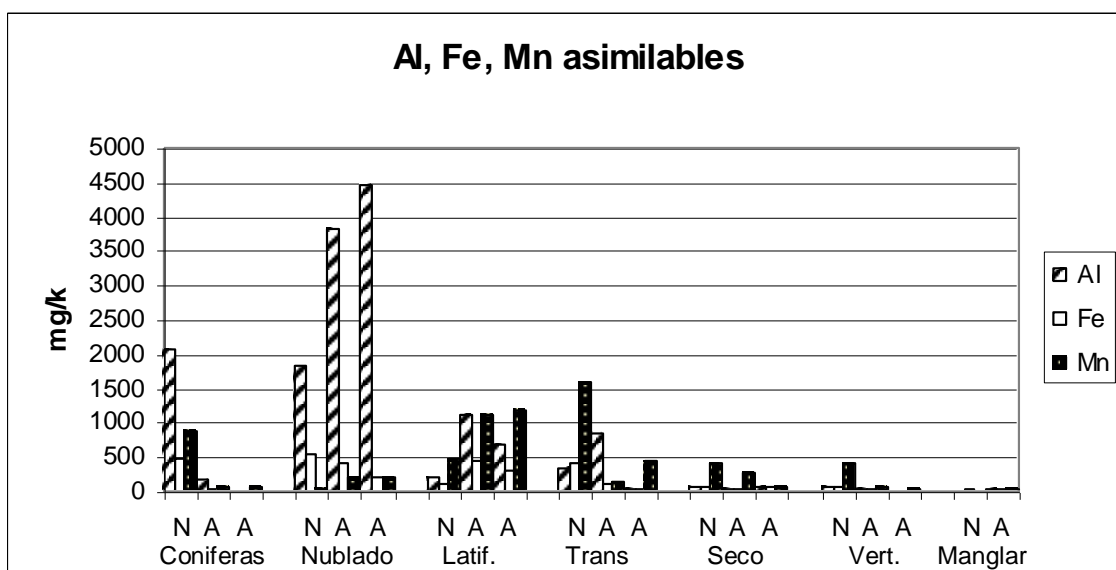


Figura 2. Niveles de Cu, Zn y Ni (elementos totales) en los mismos sistemas que se muestran en la figura anterior.

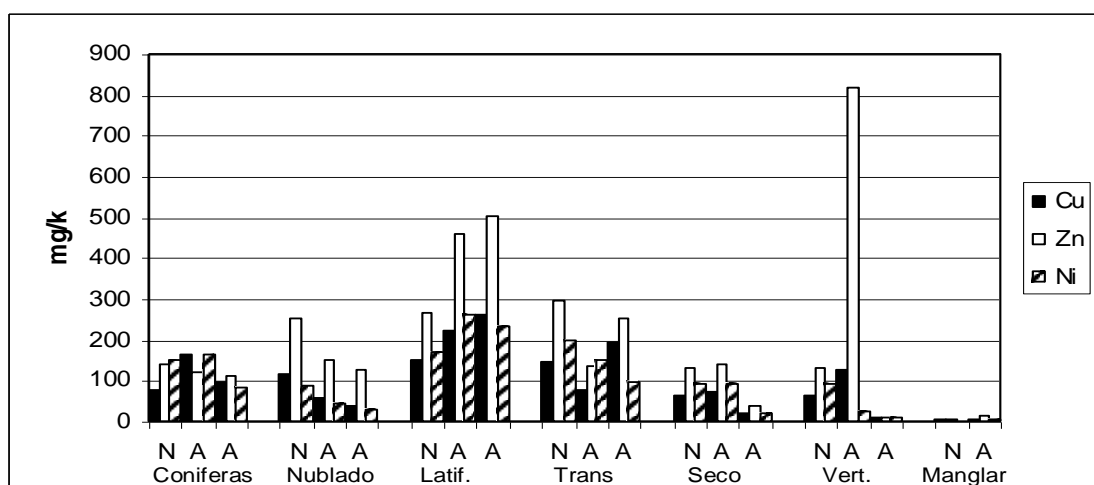


Figura 3. Otros metales pesados (Cd, Cr y Pb) que presentan los suelos analizados.

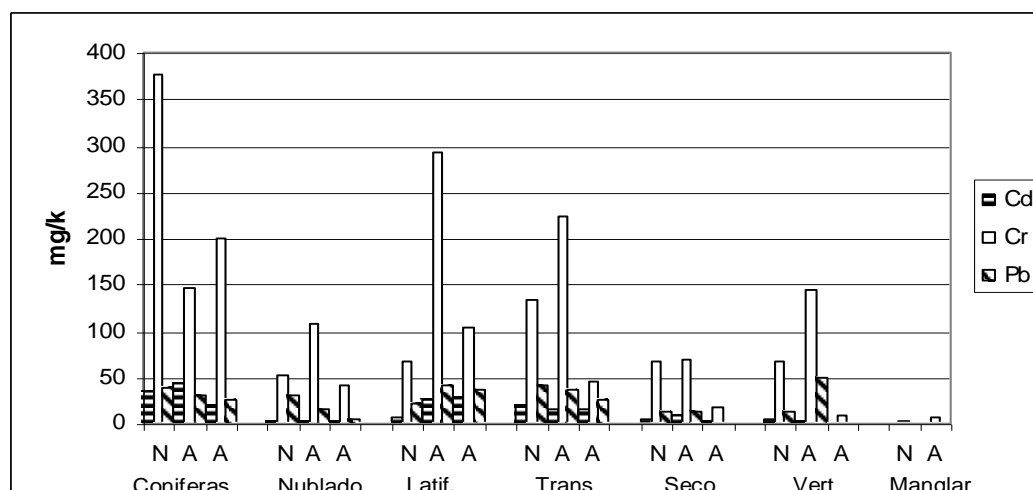


Tabla 2. Mineralogía de la fracción arcilla (%) de la capa superficial de suelos de ecosistemas representativos del Parque Nacional de Bahoruco y del Parque Nacional Jaragua, así como de sus usos más frecuentes (N = natural o sin uso; A = uso antrópico, en este caso correspondiente a la agricultura de cultivos herbáceos, excepto a la explotación de la bauxita para el caso del bosque de coníferas).

Ecosistema	Usos	Cuarzo	Calcita	Dolo- mita	Clorita	Caolín	Hematita	Gibbsita	Bohemita
BTr. Hc	N	--	--	--	2	2	33	55	8
	A	--	--	--	--	20	42	14	24
BTr. Hn	N	--	18	--	13	10	33	13	13
	A	59	--	--	5	4	12	9	5
BTr. Hl	N	58	--	--	--	18	20	4	--
	A	--	--	--	--	14	40	16	30
Bs	N	--	65	--	--	5	15	--	15
	A	--	94	--	2	--	1	1	1
Manglar	N	--	97	3	--	--	--	--	--

Discusión

Independientemente de la erosión y movimientos de tierras por la acción de los huracanes en la zona (*disturbances*), pensamos que los dos procesos antrópicos (*perturbation*) que más influyen en los procesos edáficos de los suelos de estos sistemas tropicales (agricultura y explotación de bauxita y caliza esencialmente) se implican entre sí. Por un lado, la deforestación a través de la tala y quema para fines agrícolas en el bosque tropical húmedo latifoliado y, por otro, la dinámica de transformación de los distintos sustratos de la zona, especialmente en lo que se refiere a la contaminación por metales pesados, debida a los metales litogénicos que se asocian con minerales primarios y pueden estar disponibles en el sistema suelo-planta (Kabata-Pendias, 1993). Estas formas de metales, al igual que los de origen antropogénico, se pueden transformar mediante procesos edafogénicos y se convierten en metales edáficos controlados por las propiedades del suelo. Aunque la MOS puede jugar un importante papel en la retención de los metales en la capa superficial edáfica de estos ecosistemas (Hernández et al., 2005), un uso no adecuado de los mismos, puede convertirlos en contaminantes.

La fuerte precipitación en las épocas de lluvia caída sobre suelos de laderas deforestadas y usadas para cultivos herbáceos en esas épocas en los pisos correspondientes al bosque tropical húmedo latifoliado, o el regadío a base de explotación de pozos subterráneos en las épocas secas para alimentar una agricultura intensiva en el piso del bosque seco, implican mayores absorciones de elementos que son

transferidos a los cultivos alimenticios. Estos elementos acaban por encontrarse en los suelos de los basureros ubicados en el bosque tropical seco, especialmente el Zn (ver figura 2). Este último oligoelemento es también el principal contaminante inorgánico de los VRSU sellados en el centro de la Península Ibérica (Pastor et al., 1993-a). La deposición de basuras, por otra parte, conlleva también un incremento de salinidad en la capa superficial del suelo (Pastor et al., 1993-b).

Agradecimientos: Proyectos REN2002-02501/TECNO del M^oCyT y 1.2-046/2005/3-B del M^oMA.

Bibliografía

- Hernández, A. J.; Alexis, S.; Pastor, J. 2005. "Contribución al estudio de la degradación de los suelos de los bosques tropicales de la provincia de Pedernales (República Dominicana)". En: Jimenez-Ballesta, R.; Alvarez-González, A. M. (eds). *Control de la Degradación de Suelos*: 173-178. Consejería de Economía e Innovación Tecnológica, CAM, Madrid.
- Kabata-Pendias, A. 1993. Behavioural properties of trace metals in soils. *Applied Geochemistry, Suppl. Issue 2*: 3-9.
- OEA 1967. *Reconocimiento y Evaluación de los recursos naturales de la República Dominicana*, Washington, USA.
- Ortega, M. 1979. *Mineralogía de la Block Formation. Depresión de Granada*. Tesis Doctoral. Universidad de Granada, España.
- Pastor, J.; Urcelay, A.; Oliver, S.; Hernández, A. J. 1993-a. Impact of Municipal Waste on Mediterranean Dry Environments. *Geomicrobiology J.* 11: 247-260.
- Pastor, J.; Urcelay, A.; Adarve, M^a J.; Hernández, A. J.; Sánchez, A. 1993-b. Aspects on contamination produced by domestic waste landfills on receiving waters in Madrid province. *Environmental Pollution ICEP* 2:254-261
- Schultz, L.G. 1964. Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale. *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 391-C, C1-C31*. United States Government Printing Office, Washington, DC.
- Tolentino, L.; Peña, M. 1998.- Inventario de la vegetación y uso de la tierra en República Dominicana. *Moscosa* 10: 179-203.

EFFECTO DE LA CONTAMINACIÓN CON HIDROCARBUROS EN LA DETERMINACIÓN DE CARBONO DEL SUELO

C. Hidalgo M., R. C. Trejo L. y J. D. Etchevers

Colegio de Postgraduados, Campus Montecillo, Programa Edafología. 56230 Montecillo, Edo. México (hidalgo@colpos.mx).

EFFECT OF HYDROCARBON CONTAMINATION IN THE SOIL CARBON DETERMINATION

Abstract.

Soil and water contamination with hydrocarbons (HC) are common during oil extraction, storing, transport and refining processes. Bioremediation is used to ameliorate HC contaminated soils. This technique demands the determination of soil as in indicator of change. Currently available methods for determining soil C do not define the origin of this element. The objective of the present work was to determine the effect of the HC's on the measurement of soil carbon. Pure reference materials (sand in different sizes, kaolinite, and bentonite) were used, as well as a vermicompost and two soils (Acrisol y Antrosol). These materials were analyzed with and without HC contamination. The soil was divided. in several size fractions The C was determined in all cases by two methods: Walkley & Black and an automatic total carbon analyzer (TOC). The Walkley and Black and the TOC methods measured only 1 to 2 % of HC carbon. The aging time of the mix between reference materials and HC favored the mineralization of the HC's carbon. The higher carbon concentrations were found in the very coarse fractions (FMG) of the Acrisol, coarse fraction (FG) of the Antrosol, fine fraction (FF) and in the very fine fraction (FMF) of both soils. The C accumulation did not depend of the level of contamination of the soil.

Palabras claves: Hydrocarbons, organic matter, carbon, fractions.

INTRODUCCIÓN

La contaminación de agua y suelo con hidrocarburos (HC), es común en los países productores del petróleo. Esta se da durante los procesos de extracción, almacenamiento, transporte y refinamiento del petróleo. Aun cuando en México se desconoce la superficie de suelo contaminada por hidrocarburos, un indicador del potencial contaminante de la industria es la infraestructura: 4 663 pozos en explotación con sus respectivas fosas de fluido de perforación, 339 campos en producción, 158 plataformas marinas, 10 complejos petroquímicos, 61 plantas petroquímicas, 79 plantas de almacenamiento y agencias de ventas y los más de 12 000 kilómetros de oleoductos existentes en el país (Fernández, 2000).

La incorporación de los hidrocarburos a la matriz del suelo es muy rápida en las primeras etapas del derrame, pero lenta posteriormente y lo que favorece una mayor retención, a veces por meses o años, es el proceso de añejamiento. Es mediante este proceso que los compuestos del petróleo pueden llegar a formar parte las fracciones finas del suelo. Lo anterior impide que los contaminantes lleguen hasta los cuerpos de agua. También existe información que señala que cierta retención también ocurre en la fracción húmica.

Con el objeto de recuperar o sanear los suelos contaminados con hidrocarburos, se han diseñado tecnologías emergentes como la biorremediación, que buscan reducir, transformar, mineralizar o acomplejar a éstos últimos por acción del microbiota (de Jorge, 1996). Los estudios de recuperación requieren, por lo general, de la determinación del C del suelo. Este es empleado como un indicador de avance de la biorremediación. Sin embargo, los métodos disponibles en la actualidad no precisan con exactitud el origen del carbono que se mide y es preciso mejorar el entendimiento de esta situación. Por lo que es importante contar con procedimientos que hagan una correcta evaluación del C del suelo, independientemente de la de que pudiesen aportar los hidrocarburos.

El objetivo de este estudio fue determinar el efecto de hidrocarburos contaminantes en la determinación de C total retenido en distintas fracciones de suelo. Se estudiaron dos suelos del Campo Activo Cinco Presidentes (ACP) ubicado en el estado de Tabasco el cual tiene una producción de 20 mil barriles diarios de petróleo crudo (Zavala, 2005), uno de los principales campos productores de petróleo del México en el que abundan suelos con derrames de petróleo. Para ello se determinó la cantidad de C, en materiales minerales de referencia, en fracciones de suelo de distinto tamaño de partícula y en materiales orgánicos, con y sin contaminación con hidrocarburos. La evaluación del contenido de C se realizó

empleando dos metodologías Walkley y Black (Jackson, 1964) y un analizador automático de carbono (TOC).

MATERIALES Y METODOS

Se analizaron materiales de referencia puros, no contaminados y artificialmente contaminados con hidrocarburos: (a) arena de grado industrial lavada (HCl al 10 %) separada en tres fracciones: gruesa (G) (1.19 mm), media (M) (0,8 mm) y fina (F) (0,59 mm); (b) caolín y bentonita grado analítico, (c) una vermicomposta de bagazo de agave. La dosis de contaminación aplicada fue equivalente a 15000 mg Kg⁻¹ de http, similar a la encontrada en suelo de la región meta. Se utilizó petróleo crudo tipo "Maya" (viscosidad es de 0,8514 gr/cm³) en distintas proporciones, agitación mecánica por 2 horas a 180 rpm y reposo durante 3 semanas.

Además de los materiales arriba descrito se estudiaron suelos contaminados. Se selección dos zonas con derrames de petróleo, con distinta antigüedad: un Acrisol (con 10 años de haber sido contaminado) y un Antrosol (con 3 años de contaminación). Estos suelos se ubican dentro del Campo Cinco Presidentes en el estado de Tabasco, México (Zavala (2005)). La zonificación del derrame se hizo arbitrariamente en forma radial. La primera muestra se colectó a partir del centro del derrame (C); la primera a 2 metros en el Antrosol y a 3 metros del centro en el Acrisol, que se llamó Orilla (O). La segunda muestra se obtuvo a 30 metros en el Antrosol y a 20 metros en el Acrisol, donde se observaban manchones de petróleo o suelo manchado (M). Finalmente se tomó una tercera muestra a 50 y 66 metros en el Antrosol y el Acrisol, respectivamente, que se denominó testigo (T), y que correspondió a zonas donde no se apreció contaminación de forma visual. Se colectaron muestras compuestas (4 submuestras) con barrena a 0-30 cm de profundidad (Zavala, 2005).

Los materiales de referencia (arena, caolín, bentonita, vermicomposta) contaminados y sin contaminar, y los dos suelos de estudio (Arenosol y Alisol) se incubaron a 35 °C durante un periodo de 41 días.

A una parte del suelo se le eliminó la MO con peróxido de hidrógeno (H₂O₂) al 30%, en caliente (60°C). El suelo se fraccionó por tamaño de partícula (a) muy gruesa (FMG) mayor a 500 µm, (b) gruesa (FG) 500-250 µm, (c) media (FM) 250-50 µm, (d) fina (FF) (50-2 µm) se emplearon tamices y para la fracción muy fina (FMF) (< 2 µm) sedimentación (16 h) y centrifugación. El fraccionamiento se realizó en muestras con y sin MO (fracción órgano-mineral y mineral, respectivamente), en húmedo, por agitación (15 h a 180 rpm).

El C se determinó por dos metodologías: el método de Walkley y Black y con un analizador de C total (TOC) (Shimadzu 5000A).

RESULTADOS

En el Cuadro 1 se presentan los valores de C obtenidos por el método automatizado (TOC) y Walkley y Black para los materiales de referencia no contaminados y no contaminados.

Los resultados indican que ninguno de los materiales minerales contenía C en su estado puro cuando medidos por el TOC. Los materiales no contaminados medidos con el método de Walkley & Black fueron de 0 % C para el caolín y la bentonita y alrededor de 0,3 % C para las distintas fracciones de arena. Estos pequeños porcentajes que arroja el análisis de la arena corresponderían a residuos de cloruros que quedaron después de que ésta se lavó con HCl al 10 % para eliminar probables contaminantes o de minerales fácilmente oxidables. La vermicomposta sin contaminar contiene C como es natural, pero su porcentaje fue dependiente del método de medición. Con el procedimiento de Walkley y Black se midió 2,33 % de C, mientras que con el TOC el valor alcanzó a 11,28 % C, es decir, el primero sólo midió un sexto de C total de este material.

Después de la contaminación con HC, el porcentaje de C subió a 0,92 a 1,63 % C cuando medido con el método automatizado (TOC). Los valores de C obtenidos por el método automatizado (TOC) se tomaron como referencia, dado que este procedimiento permite tener una evaluación más precisa y exacta del C presente.

La determinación de C por el procedimiento de Walkley y Black de los materiales de referencia contaminados con HC, indica que este procedimiento recuperó entre 0,75 y 1,48 % C proveniente de los HC.

Cuadro 1. Carbono medido por los métodos de Walkley y Black y TOC en los materiales de referencia sin contaminar y contaminados con hidrocarburos (HC).

Sustrato	% Ct	
	Walkley & Black	TOC
	Materiales sin contaminar	
Arena Gruesa (AG)	0,14	0,00
Arena Media (AM)	0,17	0,00
Arena Fina (AF)	0,21	0,00
Caolín ©	0,00	0,00
Bentonita(B)	0,00	0,00
Vermicomposta (V)	2,33	11,28
	Materiales contaminados	
Arena Gruesa (AG) _{HC's}	1,15 (1,01)*	1,20
Arena Media (AM) _{HC's}	0,75 (0,75)*	0,92
Arena Fina (AF) _{HC's}	1,69 (1,48)*	1,63
Caolin © _{HC's}	1,21 (1,21)*	1,05
Bentonita (B) _{HC's}	1,22 (1,22)*	1,43
Vermicomposta (V) _{HC's}	2,24	11,95

(HC's): contaminada con hidrocarburos; (TOC): método automatizado; (AG), (AM), (AF), (C), (B), (V): materiales sin contaminar; (): recuperación C de los HC = C del material con HC – C del material sin contaminar (sólo para método de Walkley & Black).

En el caso de la vermicomposta, que es un material carbonáceo, la adición de HC contribuyó sólo con un 0,67 % C, porcentaje muy bajo si se considera que el contenido de C de la vermicomposta sin contaminante fue de 11,28 % C.

En los suelos estudiados (datos no presentados), también se midió una mayor cantidad de C por el procedimiento automatizado (TOC) respecto al de Walkley y Black. Si se considera que el testigo (T) corresponde a la cantidad de C presente en el suelo (con menor contaminación), la contribución del C de los HC al C del suelo en la parte más contaminada (O), sería de 2,33 % C en el Acrisol y de 1,44 % C en el Antrosol. Con el procedimiento de Walkley y Black, si se considera igualmente como referencia el testigo (T), la cantidad de C de los HC incorporada al valor de C del suelo es de 2,15 % C para el Acrisol y de 0,29 % C en el Antrosol. Esto indicaría la existencia de una interacción entre el tipo de suelo y el método de medición.

En el Cuadro 2 se presentan los valores de C referidos a la evaluación del efecto del tiempo de añejamiento de los HC sobre el C medido por los procedimientos de Walkley y Black y TOC. Los resultados correspondientes a los materiales de referencia sin contaminante e incubados medidos por el procedimiento automatizado (TOC), confirman que éstos no tienen C, al igual que en el caso de los sin incubar.

La evaluación de C con el procedimiento automatizado (TOC) muestra que el caolín y la bentonita contaminados, tenían valores de C menores (1,05 y 1,43 % C, respectivamente) a los obtenidos antes de la incubación (2,69 y 1,60 % C, respectivamente), una diferencia aproximadamente del 1% C, que indicaría una evidente mineralización del C (de los HC) después de la incubación por 40 días. Igual comportamiento presentó el C de la vermicomposta medida con el TOC (11,95 % C incubado y 15,9 % C antes de la incubación).

En el caso de las fracciones de la arena, sólo se presentaron pequeñas diferencias (< 0,19 % C) en el C después de la incubación del material contaminado. Lo anterior indicaría que en este caso la mineralización no fue evidente, probablemente debido la formación de agregados entre los HC y las arenas, que provocan una acción protectora del C, de manera similar a la acción de los macroagregados señalada extensamente en la literatura (Christensen, 1992).

La evaluación del C en los materiales de referencia incubados sin contaminar, pero medidos esta vez empleando el procedimiento de Walkley y Black, corroboraron que el caolín y la bentonita no presentan C, como lo mostró el procedimiento automatizado (TOC) para las muestras sin incubar (ver Cuadro 1). Para el caso de las fracciones de arena se corrobora que presentan porcentajes muy bajos de C (< 0,21 % C), del mismo orden que muestra este material antes de la incubación. Lo anterior confirmaría la idea de la presencia de cloruros en estas fracciones. La evaluación de C en los mismos materiales de

referencia incubados pero contaminados, mediante el método de Walkley y Black, indica que la caolinita y la vermicomposta presentaron mayores valores de C después de la incubación, un incremento de 1,06 a 1,21% C para caolinita y de 1,77 a 2,24 % C para la vermicomposta. Las fracciones de arena y la bentonita contaminadas presentaron valores de C ligeramente menores después de la incubación, contrariamente a lo obtenido cuando el C se midió con el procedimiento automatizado (TOC), excepto para el caso de la bentonita. Las diferencias en los valores de C obtenidos antes y después de la incubación de los materiales de referencia contaminados, las cuales son menores del 1 % C (0,15 % C en el caso de la caolinita hasta 0,77 % C para vermicomposta, incluyendo las arenas G (0,69 % C) y (M) (0,37 %C) se considerarían como probables errores experimentales, dado que el método de Walkley y Black presenta una menor precisión en la determinación del C.

Cuadro 2. C por los métodos de Walkley y Black y TOC en los materiales de referencia incubados y sin incubar

Material	Walkley y Black	TOC	Material	Walkley y Black	TOC
			%C		
Arena G(i) _{HC's}	1,15	1,20	Arena G(i)	0,14	0,00
Arena M(i) _{HC's}	0,75	0,92	Arena M(i)	0,17	0,00
Arena F(i) _{HC's}	1,69	1,63	Arena F(i)	0,21	0,00
Caolín(i) _{HC's}	1,21	1,05	Caolín(i)	0,00	0,00
Bentonita(i) _{HC's}	1,22	1,43	Bentonita(i)	0,00	0,00
Vermicomposta(i) _{HC's}	2,24	11,95	Vermicomposta(i)	2,33	11,28
Arena G _{HC's}	1,84	1,01	Arena G	0,21	0,00
Arena M _{HC's}	1,12	0,82	Arena M	0,17	0,00
Arena F _{HC's}	2,78	1,62	Arena F	0,14	0,00
Caolín _{HC's}	1,06	2,69	Caolín	0,00	0,00
Bentonita _{HC's}	1,32	1,60	Bentonita	0,00	0,00
Vermicomposta _{HC's}	1,77	15,9	Vermicomposta	2,33	13,78

(G): gruesa; (M): media; (F): fina; (HC): hidrocarburos; (i): incubado

La diferencia entre el porcentaje de C de los antes y después de la incubación, cuando medidos por el procedimiento automatizado (TOC) fueron pequeñas: Acrisol O (0,09 % C), Acrisol T (0,24 % C), Antrosol O (0,09 % C). La excepción la constituyó el Acrisol M donde diferencia fue de 3,23 % C. En todos los casos C en el suelo incubado fue mayor que la del suelo sin incubar, excepto para Antrosol M y el Antrosol T. Los suelos incubados medidos con el método de Walkley y Black presentaron valores de C menores que aquellos previo a la incubación, excepto para el Acrisol M. Para el resto de los suelos, las diferencias entre incubado y sin incubar presentaron un rango de variación de 1,42 a 0,07% C.

En el Cuadro 3 se presentan los resultados del C en las fracciones en que se separó el Acrisol y el Antrosol con distintos grados de contaminación (O, M, y T), con y sin eliminación de materia orgánica (MO) y medido por los dos procedimientos. Los resultados de la determinación de C por el método automatizado (TOC) en las distintas fracciones del Acrisol, sin eliminación de MO., indican que en la zona de mayor contaminación (O) los contenidos de C más elevados correspondieron a las fracciones muy gruesa (FMG) (4,52 %C) y a las fracciones fina (FF) (3,99 %C) y muy fina (FMF) (4,51 %C). Similares resultados se obtuvieron para la zona M: la fracción muy gruesa (FMG) 8,19 % C, y las fracciones fina (FF) y muy fina (FMF) con 1,21 y 1,01 %C, respectivamente. En T no se analizó la fracción muy gruesa, pero la fina (FF) y muy fina (FMF) también presentaron porcentajes de C elevados (2,3 y 3,28 % C, respectivamente).

El C de las fracciones en que se separó el Acrisol después de haber eliminado la MO, cuando medido por el método automatizado (TOC),. indica que el H₂O₂ eliminó alrededor del 90 % de C presente en las fracciones muy gruesa (FMG), gruesa (FG) y media (FM) de la zona más contaminada del Acrisol (O), pero un porcentaje menor (30 a 60 %C), en las fracciones fina (FF) y muy fina (FMF). En las tres zonas de muestreo del Antrosol. las fracciones fina (FF) y muy fina (FMF), cuando no se eliminó la MO, presentaron los valores más altos de C en O (7,25 y 12,49 % C), en M (4,72 y 8,31 % C) y en T (6,89 y

9,05 % C) respectivamente. El tratamiento con H₂O₂ fue eficiente en eliminación de la MO de las fracciones gruesa (FG) y media (FM) de las tres zonas de muestreo, ya que el porcentaje de C fue 0 % C en todos los casos. Sin embargo, en las fracciones fina (FF) y muy fina (FMF) correspondientes a las muestras de O, M y T, la eficiencia de la eliminación fue menor: 75, 90, entre 80 y 90 % C en O, M y T, respectivamente.

Cuadro 3. C en fracciones de suelo contaminados con hidrocarburos con y sin eliminación de materia orgánica en un Acrisol y un Antrosol.

Acrisol				Antrosol			
Fracción(M)	C %	Fracción(OM)	C %	Fracción(M)	C %	Fracción(OM)	C %
Ac _O FMG	0,50	Ac _O FMG	4,52	An _O FG	0	An _O FG	0,57
Ac _O FG	0,18	Ac _O FG	146	An _O FM	0	An _O FM	0,67
Ac _O FM	0,21	Ac _O FM	1,75	An _O FF	1,81	An _O FF	7,25
Ac _O FF	1,56	Ac _O FF	3,99	An _O FMF	2,96	An _O FMF	12,49
Ac _O FMF	1,20	Ac _O FMF	4,51	An _M FG	0	An _M FG	0,31
Ac _M FMG	0	Ac _M FMG	8,19	An _M FM	-	An _M FM	0,64
Ac _M FG	0	Ac _M FG	0,15	An _M FF	0,39	An _M FF	4,72
Ac _M FM	0	Ac _M FM	0,27	An _M FMF	1,06	An _M FMF	8,31
Ac _M FF	0	Ac _M FF	1,21	An _T FG	0	An _T FG	0,16
Ac _M FMF	0	Ac _M FMF	1,01	An _T FM	0	An _T FM	0,81
Ac _T FG	0	Ac _T FG	0	An _T FF	0,41	An _T FF	6,89
Ac _T FM	0	Ac _T FM	0,22	An _T FMF	1,66	An _T FMF	9,05
Ac _T FF	0,19	Ac _T FF	230	An _O FG	0	An _O FG	0,57
Ac _T MF	0,31	Ac _T FF	3,28	An _O FM	0	An _O FM	0,67

Fracción (M): suelo sin M.O.; Fracción (OM): suelo con M.O.; (Ac): Acrisol; (o): orilla; (F): fracción; (MG): muy gruesa, (M): media; (F): fina; (MF): muy fina; (M): manchado; (T): testigo; (An): Antrosol

CONCLUSIONES

Los resultados del presente experimento indican que los procedimientos automatizados (TOC) y de Walkley y Black, incorporan entre 1-2 % de C proveniente de los HC. Siendo mayor la recuperación de C de esa fuente por el procedimiento automatizado (TOC).

El tiempo de añejamiento de la mezcla de los HC y materiales minerales experimentales, favoreció la mineralización del C de los HC contaminantes. Este efecto se puede evaluar mejor empleando el procedimiento automatizado (TOC) que el método de Walkley y Black, cuyos resultados tienen mayor imprecisión.

En los suelos contaminados no fue evidente la mineralización del C de los HC ni del C del suelo como resultado del tiempo de añejamiento de la mezcla. Es probable que se requiera mayor tiempo de incubación para observar resultados evidentes.

Se encontró mayor abundancia de C en las fracciones muy gruesa (MG), fina (FF) y muy fina (FMF) del Acrisol de las tres zonas de muestreo. En el Antrosol, al igual que en el Acrisol, fueron las fracciones fina (FF) y muy fina (FMF) las que presentaron los mayores porcentajes de C, en las tres zonas de muestreo.

BIBLIOGRAFÍA

- Christensen, B. T. 1992. Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separates. *Advances in Soil Science*. Volume 20: 1-89. Springer-Verlag New York Inc.
- De Jorge, H. 1996. Sorption, bioavailability and mineralization of hydrocarbons in contaminated soils. Thesis Universiteit van Amsterdam.
- Fernández L. L.; 2000, Tecnología de biorremediación en suelo; 700-705 pp; En: R. Quintero-Lizaola, T. Reyna-Trujillo, L. Corlay-Chee, A. Ibañez- Huerta y N.E. García Calderón (Eds.). *La Edafología y sus perspectivas al siglo XXI*; Tomo II; CP, UNAM y UACH, México.

- Jackson, M. L. 1964. Análisis químico de suelos. Traducción al español de J. Beltrán. Omega. Barcelona, España.
- Zavala, C. J. 2004. Índices de contaminación por petróleo y prácticas de recuperación de suelos con pastizal en el Activo Cinco Presidentes, Tabasco. Tesis de Doctorado. Especialidad de Edafología. Colegio de Postgraduados, Texcoco (México).

PÉRDIDAS DE FÓSFORO EN SUELOS DE LA MARISMA DE LEBRIJA ENMENDADOS CON FOSFOYESO

M. D. Hurtado, A. Delgado y L. Andreu

*Departamento Ciencias Agroforestales. EUITA. Univ. Sevilla, Crta Utrera km 1. 41013. Sevilla. España.
Tel: 954233669. Fax: 954232644. E-mail: lhurtado@us.es*

Phosphorus loss in the Marisma of Lebrija soil amended with phosphogypsum

Abstract

Phosphorus loss from agricultural soils to water constitutes a relevant environmental concern. In cracking soils, flow through cracks is the main process determining P transfer from soil, especially in tile-drained soils, where cracks connect the rich-P topsoil with drain lines. To study the effect of phosphogypsum amendments on P losses from a tile-drained marsh soil, a randomized complete block experiment with three replications was performed during one growing season in a reclaimed marsh soil (tile-drained and phosphogypsum amended for 20 years) from Guadalquivir Valley (SW Spain). Cotton (*Gossypium hirsutum* L.) was grown under sprinkler irrigation (2.5 mm h⁻¹ rate) and furrow irrigation. Treatments: Control (T) and phosphogypsum (Py, 25 Mg ha⁻¹). Drainage events were registered, and water samples taken and analysed for: total P (TP), dissolved total P (DTP), and dissolved molybdate reactive P (DMRP). Neither of treatments influenced drainage and phosphorus losses. The losses on drainage were lesser than 10 %, showing efficient use of water. Total P in drain flow ranged from 0 to 0.0850 mg L⁻¹. Major P form in drain flow was DMRP, which accounts for about 50 % of TP (0.044 mg L⁻¹). Dissolved organic P accounted for a lesser portion of DTP. Most of the TP concentrations observed exceed the threshold values for triggering eutrophic effects in surface waters.

Abbreviations: PG, phosphogypsum; DMRP, dissolved molybdate reactive P; DAHP, dissolved acid hydrolysable P; DTP, dissolved total P; DOP, dissolved organic P; TP, total P.

Key words: Phosphorus, marshes, phosphogypsum, artificial drainage.

1. INTRODUCCIÓN

Las Marismas del Guadalquivir están formadas por suelos de origen aluvial con materiales aportados por el río Guadalquivir al gran estuario excavado en la era Diluvial. Se encuentran situadas en el suroeste de España y su extensión es de 140000 ha aproximadamente (Moreno *et al.*, 2001). Una parte considerable de esa superficie ha sido recuperada para la agricultura (40.000 ha), siendo una de las zonas recuperadas más importantes puestas en recuperación situadas al sur de Europa. La instalación de un buen sistema de drenaje artificial, técnicas de riego apropiadas y prácticas agrícolas adecuadas han permitido la explotación agrícola de parte de la zona. El riego es necesario para mantener la producción en una zona donde las precipitaciones son bajas y muy variables. El drenaje es imprescindible para asegurar que el agua con alto contenido en sales no alcance la zona radicular de los cultivos. Además, el manejo de estos suelos requiere la aplicación periódica de enmiendas calizas (fosfoyeso, por ejemplo) para mejorar las condiciones físicas desfavorables debidas al exceso de Na de cambio, como la costra superficial y la baja conductividad hidráulica que impiden la infiltración, la reserva de agua, la emergencia de las semillas y el desarrollo de las raíces. Se ha comprobado que el fosfoyeso, subproducto de la industria de fertilizantes, es efectivo para reducir el Na del complejo de cambio en los suelos de marisma del sur de España (Domínguez *et al.*, 2001). La mayoría de los estudios se centran en el incremento del drenaje y en el lavado de sales después de la aplicación de fosfoyeso (Karen *et al.*, 1981; Oster, 1982) pero se presta escasa atención a la pérdida de nutrientes en las aguas de drenaje que pueden ocasionar una contaminación grave provocada por el fenómeno de eutrofización. La contribución del fósforo a la eutrofización puede ser importante para el crecimiento de las cianobacterias, ya que son organismos no limitados por el N pero pueden desarrollarse a concentraciones de P menores de 0,01 mg L⁻¹ (Golterman y de Ouedé, 1991). Se ha comprobado que la carga de fósforo afecta a la ecología de los sistemas acuáticos y a la calidad del agua para consumo humano (Hooda *et al.*, 2000; Turner y Haygarth,

2000). Sharpley *et al.*, (1994) consideran que la eutrofización rápida de las aguas superficiales se asocia a flujos superficiales más que a flujos subterráneos, ya que los horizontes subsuperficiales no están saturados de P. La escorrentía arrastra preferentemente partículas finas que tienen un contenido de P y una capacidad de liberarlo mayores que el suelo en su conjunto (Sharpley, 1985). Por otra parte, las pérdidas de P a través de flujos subterráneos pueden ser significativas desde el punto de vista ambiental en presencia de rápidos movimientos a través de macroporos, los cuales superan la capacidad amortiguadora de la matriz del suelo en horizontes subterráneos (Jarvis, 1994; Andreu *et al.*, 1996; Lennartz *et al.*, 1999; Djodjic *et al.*, 2004). El flujo preferencial puede favorecer la pérdida de P desde el suelo hacia el agua y el movimiento de P desde la capa superficial a las subterráneas siendo la causa de la relación entre la concentración de P en agua de drenaje y el contenido de P en el horizonte superficial del suelo (Heckrath *et al.*, 1995; Ulen, 1999). La construcción de un drenaje artificial en estos suelos incrementa la carga de nutrientes hacia las aguas superficiales como a los macroporos subterráneos conectados a las capas superiores por líneas de dren a través de los cuales el agua y los nutrientes disueltos son transferidos al agua superficial (Addiscott *et al.*, 2000; Cao and Zhang, 2004). El manejo del suelo, especialmente la aplicación de enmiendas y fertilizantes, pueden influir en las pérdidas de P relacionados con el flujo subterráneo (Hooda *et al.*, 1999; Ulén, 1999). El fosfoyeso es una enmienda que se aplica de forma usual en los suelos de marisma del suroeste de España. Esta enmienda mejora la estructura del suelo y aporta concentraciones significativas de P (4 g kg^{-1} de P soluble, Delgado, datos no publicados). Por lo tanto, esta enmienda puede afectar a la pérdida de P a través del flujo subterráneo, particularmente en estos suelos drenados y agrietados donde el flujo preferencial prevalece (Delgado *et al.*, 2006).

Existe mucha información sobre las propiedades del suelo, el manejo del agua y el movimiento de sales en los suelos recuperados de las marismas de Guadalquivir (Andreu *et al.*, 1996; Moreno *et al.*, 1981, 1995, 2001), pero los estudios sobre la pérdida de nutrientes son insuficientes. Es necesario cuantificar las pérdidas de nutrientes de estos suelos en regadío para estimar el posible impacto ambiental relacionado con la agricultura. El objetivo fundamental de este trabajo fue estudiar las pérdidas de fósforo en suelos drenados artificialmente del Valle del Guadalquivir (Suroeste España) durante una campaña de cultivo agrícola.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

La parcela experimental en la que se desarrolla el presente estudio se ubica en el sector B-XII de la zona regada por el del Bajo Guadalquivir (15000 ha). Esta es una de las zonas más recientemente acondicionada de las marismas del Guadalquivir, cuyos trabajos terminaron en 1979. El ensayo consistió en dos tratamientos distribuidos al azar con tres repeticiones de cada uno. Se utilizaron parcelas elementales de 0,5 ha (20 m x 250 m) con los siguientes tratamientos: (T) Testigo, sin aplicación de enmiendas y (Py) Fosfoyeso, con aplicación de 25 Mg ha^{-1} . La enmienda se aplicó en Abril 2003, justo antes de la siembra de algodón.

El sistema de drenaje implantado en la parcela consiste en tubos de cerámica cilíndricos de 30 cm de sección y 250 m de longitud, situados a 1,0 m de profundidad y separados entre sí 5,0 m. Gracias a este sistema de drenaje se consigue controlar el nivel de la capa freática salina ($\text{CE } 80 \text{ dS m}^{-1}$) situado a 0,9 m de profundidad.

Se aplicaron siete riegos (el primero por aspersión y los seis restantes, por surcos) desde mayo hasta finales de agosto. La lluvia y el riego aportaron aproximadamente 80 y 1000 mm respectivamente. El movimiento de agua en el riego por surcos fue paralelo a los drenes, evitando el posible movimiento de agua entre parcelas. En cada episodio de riego o lluvia se recogieron muestras de agua de drenaje manualmente de los dos drenes centrales de cada parcela elemental, analizándose la concentración de las distintas formas de fósforo. La descarga de los drenes fue seguida desde el comienzo hasta el final de cada episodio de drenaje para construir los distintos hidrogramas. El drenaje total se estimó integrando los hidrogramas de toda la campaña. Las pérdidas de fósforo fueron calculadas multiplicando los flujos de drenaje de los drenes por las concentraciones e integrado a lo largo de toda la campaña.

Las formas de fósforo analizadas en las aguas de drenaje fueron el P total (PT), P total disuelto (DTP), P disuelto hidrolizable por ácido (DHAP), P reactivo disuelto (DMRP). Las formas disueltas se determinaron en las muestras de aguas pasadas por un filtro de membrana de 0,45 μm de tamaño de poro. El P total y DTP se determinaron por digestión con persulfato en autoclave (APHA, 1985). El

extracto digerido se determinó según Murphy and Riley (1962), usando un espectrofotómetro Unicam UV2. El fósforo disuelto hidrolizable por ácido (DHAP) fue determinado similarmente al DTP pero sin añadir persulfato (APHA, 1985). El P orgánico disuelto se calculó por diferencia entre DTP y DHAP. El P reactivo disuelto se determinó según Murphy and Riley (1962). El análisis estadístico, incluyendo el análisis de varianza según el diseño del experimento, se calculó comparando las medias según la prueba de Tuckey para un nivel de probabilidad de 0,05.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Drenaje

En la Fig. 1 se muestran los hidrogramas de drenaje debidos a los riegos y las lluvias producidos durante la campaña de cultivo de algodón. Se observa un periodo de lluvias a finales de abril y seguidamente toda la campaña de riegos. En total se efectuaron siete riegos siendo el primero por aspersión y los 6 restantes por surcos. En las distintas gráficas se observa el comportamiento del drenaje en cada uno de los tratamientos con sus respectivas tres repeticiones de cada uno.

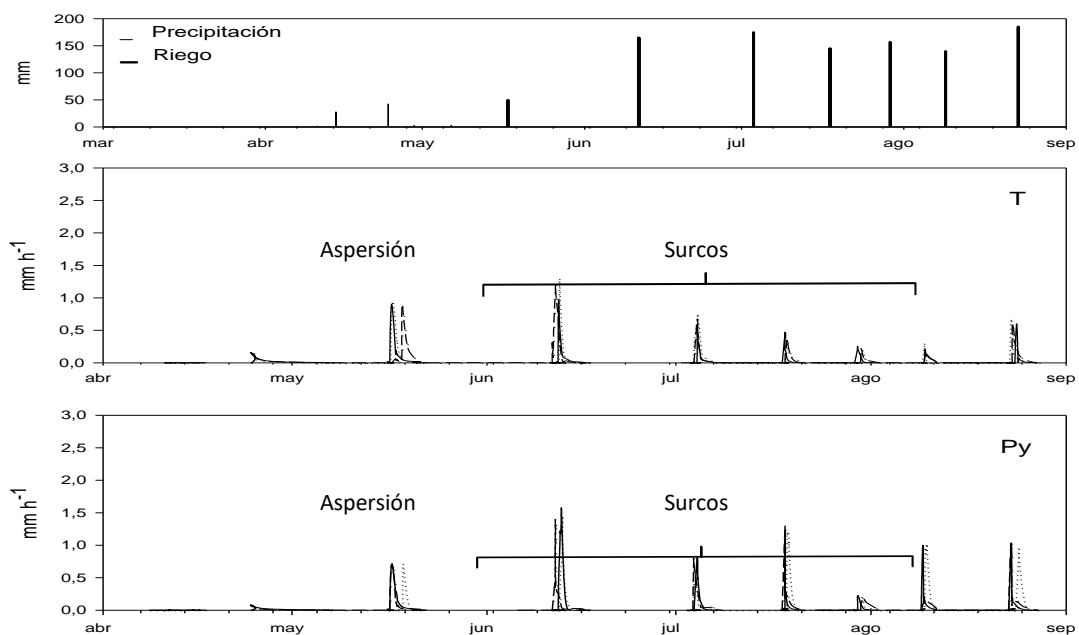
Los drenajes son muy similares para todos los tratamientos presentando el drenaje máximo en el segundo riego (primero por surcos).

Los hidrogramas de los riegos presentan una rápida subida. Una vez el riego o lluvia cesa, el drenaje muestra un descenso que dura varios días (2 a 5 días). La recesión del drenaje debido a los riegos por surcos fue más corta que en el riego por aspersión debido a que en ellos predomina un flujo saturado a través de las grietas mientras que en los segundos tiene más importancia el transporte subsaturado más lento a través de la matriz del suelo. En cuanto a los riegos por surcos, los últimos tardaron menos tiempo en dejar de drenar que los primeros debido, probablemente al cerrado de grietas y al aumento de la evapotranspiración del cultivo a medida que progresaba su desarrollo (Fig. 1).

Los caudales máximos fueron disminuyendo a medida que avanzaba la estación. Este hecho puede ser debido al cerrado de grietas, que pueden estar presentes desde el principio de la estación por la acción del subsolado. El cerrado de grietas es un proceso lento y a veces incompleto (Beven, 1980; Kamphorst, 1988). Estas grietas hacen que la fracción de lavado (FL) de cada riego, es decir, la relación entre el agua drenada y el agua aportada por el riego disminuya con el tiempo (Tabla 1).

Figura 1. Evolución del drenaje para los distintos tratamientos

Tratamientos: Testigo (T), Fosfoyeso (Py). Cada evento de riego está representado por tres repeticiones.



No existen diferencias para los distintos tratamientos para el total y para cada riego aunque sí se aprecia como esa fracción lavado va disminuyendo con el tiempo; es decir, a medida que se avanza en la estación de riegos, la relación entre el agua aportada y drenada es menor, siendo las FL de los últimos riego bastante menores que la de los riegos iniciales (Tabla 1).

Tabla 1. Fracción de Lavado (FL) total y FL para los distintos riegos aplicados

Tratamiento	FL(%)							Total
	Aspersión			Surcos				
	1	2	3	4	5	6	7	
Testigo (T)	28,44a	10,64a	5,80a	4,58a	2,20a	2,17a	4,70a	6,99a
Fosfoyeso (Py)	28,28a	10,73a	6,53a	11,76a	2,64a	4,27a	7,50a	8,12a

Las medias seguidas de la misma letra no son significativamente diferentes según la prueba de Tuckey ($P < 0,05$).
Media de tres muestras para cada tratamiento.

Drenaje acumulado

En la Tabla 2 se muestra el drenaje medio acumulado para los distintos tratamientos estimado por integración de los hidrogramas de drenaje. Según el análisis estadístico, el Py no tiene ningún efecto significativo sobre el drenaje. La falta de efectividad del tratamiento pudiera deberse a que el suelo se encuentra suficientemente mejorado en su estructura respecto a años anteriores.

Aunque no es significativo, sí se aprecia un drenaje mayor en el tratamiento de Py. El aporte de Ca a la disolución del suelo podría contribuir a un mejor drenaje, como se pone de manifiesto en distintas publicaciones (Yu *et al.*, 2003).

Tabla 2. Efecto del tratamiento en el drenaje

Tratamiento	Drenaje acumulado(mm)	Drenaje/Agua aportada (%)
Testigo (T)	81,87a	6,99a
Fosfoyeso (Py)	101,01a	8,12a

Las medias seguidas de la misma letra no son significativamente diferentes según la prueba de Tuckey ($P < 0,05$). Media de tres muestras para cada tratamiento.

Formas de fósforo en las aguas de drenaje

La forma mayoritaria de P en el drenaje fue DMRP el cual se correspondió con aproximadamente el 50 % del TP (Tabla 3). Este hecho se manifiesta con estudios previos realizados en pastizales por Haygarth *et al.*, (1998) y Turner y Haygarth (2000), donde más del 50 % del P se pierde como MDRP. Caso contrario ocurre para suelos cultivados de forma intensiva, donde la mayor parte del P se pierde asociado al PP (P particulado) (Addiscott *et al.*, 2000). No hubo diferencias significativas entre las concentraciones de DMRP para los dos tratamientos indicando que la aplicación de la enmienda no afectó a la concentración de DMRP en los primeros riegos. No se dan concentraciones más altas en los primeros riegos como consecuencia del abonado de fondo, posiblemente debido a la escasa movilidad del fósforo en el suelo. El abonado de fondo se aplicó a mediados de Febrero y el primer riego se aplicó el 15 Mayo, tres meses después. El haber transcurrido tanto tiempo podría significar que el P que en un principio estaba en forma soluble, debía encontrarse en forma precipitada formando fosfatos de Ca de baja solubilidad, por lo tanto, no va a incrementar la concentración de P en las aguas de drenaje. Se ha demostrado que el proceso que más contribuye a la retención de P en estos suelos es la precipitación de fosfatos de Ca de baja solubilidad (Delgado *et al.*, 2002; Domínguez *et al.*, 2001).

Las menores concentraciones se dieron para el P orgánico (DOP) pero la mayoría de las concentraciones de TP observadas superaron los valores determinados para provocar eutrofización en aguas superficiales (0,01 – 0,05 mg L⁻¹, Grobbelaar y House, 1995; 0,02- 0,035 mg L⁻¹, Brookes *et al.*, 1997; 0,01-0,03 mg L⁻¹, Sharpley y Rekolainen, 1997).

Tabla 3. Formas de fósforo en agua de drenaje durante toda la campaña †

Tratamiento	DMRP	DOP	DTP	TP
	-----mg L ⁻¹ -----			
Testigo (T)	0,0458 ± 0,0260 (0,2041 – 0,0021)	0,0072 ± 0,0126 (0,1519 – 0,0)	0,0536 ± 0,0268 (0,2147 – 0,0031)	0,0797 ± 0,0704 (0,7436 – 0,0032)
Fosfoyeso (Py)	0,0431 ± 0,0230 (0,1387 – 0,0010)	0,0062 ± 0,0076 (0,0784 – 0,0)	0,0493 ± 0,0225 (0,1390 – 0,0054)	0,1024 ± 0,1424 (0,8156 – 0,0091)

†DMRP, P disuelto reactivo al molibdato; DOP, P orgánico disuelto; DTP, P total disuelto; TP, P total
Medias y desviaciones estándar; rango de valores entre paréntesis.

Pérdidas de las distintas formas de P en el drenaje

No hubo diferencias significativas y las pérdidas estimadas fueron insignificantes según los tratamientos. En cuanto a las formas de P, las mayores pérdidas se dieron para el TP (P total) en todos los tratamientos (Tabla 4).

Tabla 4. Pérdidas totales durante el drenaje de distintas formas de P

Tratamiento	DMRP	DTP	DOP	TP
	-----g ha ⁻¹ -----			
Testigo (T)	33,56a	36,92a	5,56a	50,90a
Fosfoyeso (Py)	40,24a	42,81a	6,42a	60,50a

† DMRP, P disuelto reactivo al molibdato; DTP, P total disuelto; DOP, P orgánico disuelto; TP, P total.
Media de tres muestras para cada tratamiento.

Las medias seguidas de la misma letra no son significativamente diferentes según el Test de Tuckey (P< 0,05).

4. CONCLUSIONES

No se encontraron diferencias significativas en el drenaje entre los dos tratamientos. El fosfoyeso no tuvo ningún efecto significativo sobre el drenaje. La falta de efectividad del tratamiento pudiera deberse a que el suelo se encontró suficientemente mejorado en su estructura respecto a años anteriores. En general, las pérdidas por drenaje fueron menores del 10 % del agua aplicada. Estos datos indicaron un eficiente uso del agua.

Las pérdidas de fósforo por drenaje fueron insignificantes agrónomicamente en todos los tratamientos, pero se midieron concentraciones superiores a 0,1 mg L⁻¹ de P, lo que podría implicar un moderado riesgo ambiental para las aguas.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Addiscott, T.M., D. Brockie, J.A. Catt, D.G. Christian, G.L. Harris, K.R. Howse, N.A. Mirza, and T.J. Pepper. 2000. Phosphate losses through field drains in a heavy cultivated soil. *J. Environ. Qual.* 29:522-532.
- Andreu, L., N. J. Jarvis, F. Moreno, and G. Vachaud. 1996. Simulating the impact of irrigation management on the water and salt balance in drained marsh soils (Marismas, Spain). *Soil Use Manage.* 12:109-116.
- APHA. 1985. Standard methods for the examination of water and wastewater, 16th ed, American Public Health Association, Washington, D.C.
- Beven, K. 1980. The Gredon underwood field drainage experiment. Rep 65, Instl. Hychol. Wallingford, U.K. 30 pp
- Brookes, P.C., G. Heckrath, J. De Smet, G. Hofman, and J. Vanderdeelen. 1997. Losses of phosphorus in drainage water. p. 253-271. *In* H. Tunney, T. Carton, P.C. Brookes, and A.E. Johnston (eds.) Phosphorus loss from soil to water. CAB International, Wallingford, U.K.
- Cao Z.H and Zhang H.C. 2004. Phosphorus losses to water from lowland rice fields under rice-wheat double cropping system in the Tai Lake region. *Environ. Geochem. Health* 26: 229-236.

- Delgado, A., A. Madrid, S. Kasem, L. Andreu, and M.C. del Campillo. 2002a. Phosphorus fertilizer recovery from calcareous soils amended with humic and fulvic acids. *Plant Soil* 245:277-286.
- Delgado, A., I. Uceda, L. Andreu, S. Kasem, and M.C. del Campillo. 2002b. Fertilizer phosphorus recovery from gypsum-amended, reclaimed calcareous marsh soils. *Arid Land Res Manage* 16: 319-334.
- Delgado, A., Hurtado, M.D. and Andreu, L. 2006. Phosphorus loss in tile drains from a reclaimed marsh soil amended with manure and phosphogypsum. *Nutr. Cicly. in Agroeco.* 00: 1-12
- Djodjic, F., K. Börling, and L. Bergström. 2004. Phosphorus leaching in relation to soil type and soil phosphorus content. *J. Environ. Qual.* 33:678-684
- Domínguez, R., C. del Campillo, F. Peña, and A. Delgado. 2001. Effect of soil properties and reclamation practices on phosphorus dynamics in reclaimed calcareous marsh soils from the Guadalquivir Valley, SW Spain. *Arid Land Res Manage* 15:203-221.
- Golterman, H.L., and N.T. de Oude. 1991. Eutrophication of lakes, rivers and coastal areas. p. 79-124. In O. Hutzinger (ed.) *The handbook of environmental chemistry*. Vol. 5. Part A. Springer-Verlag, Berlin.
- Grobbelaar, J.U., and W.A. House. 1995. Phosphorus as a limiting resource in inland waters; interactions with nitrogen. p. 255-273. In H. Tiessen (ed.) *Phosphorus in the global environment*. John Wiley & Sons, West Sussex, U.K
- Haygarth, P.M., L. Hepworth, and S.C. Jarvis. 1998. Forms of phosphorus transfer in hydrological pathways from soil under grazed grassland. *Eur. J. Soil Sci.* 49: 65-72.
- Heckrath, G., P.C. Brookes, P.R. Poulton, and K.W.T. Goulding. 1995. Phosphorus leaching from soils containing different phosphorus concentrations in the Broadbalk experiment. *J. Environ. Qual.* 24:904-910.
- Hooda, P.S., M. Moynagh, I.F. Svoboda, A.C. Edwards, H.A. Anderson, and G. Sym. 1999. Phosphorus loss in drain flow from intensively managed grassland soil. *J. Environ. Qual.* 28:1235-1242.
- Hooda, P.S., A.R. Rendell, A.C. Edwards, P.J.A. Withers, M.N. Aitken, and V.W. Turesdale. 2000. Relating soil phosphorus indices to potential phosphorus release to water. *J. Environ. Qual.* 29:1166-1171.
- Jarvis, N.J. 1994. The MACRO model (Version 3.1). Technical description and sample simulations. Reports and dissertations, 19, Department of Soil Sciences, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, Sweden.
- Kamphorst, A. 1989. Water and salt transport in the irrigated cracking clay soils of the kachhi plains, Pakistan. II Horizontal transport. *Soil Technology* 2: 101-106.
- Keren, R. and Shainberg, I. 1981. Effect of dissolution rate on the efficiency of industrial and mined gypsum in improving infiltration of a sodic soil. *Soil Sci Soc Am J* 45:103-107.
- Moreno, F., Cabrera, F., Fernández-Boy, E., Girón, I.F., Fernández, J.E. and Bellido, B. 2001. Irrigation with saline water in the reclaimed marsh soils of south-west Spain: impact on soil properties and cotton and sugar beet crops. *Agric. Wat. Manage.* 48: 133-150.
- Moreno, F., Cabrera, F., Andreu, L., Vaz, R., Martín- Aranda, J. and Vachaud, G. 1995. Water movement and salt leaching in drained sand irrigated marsh soils of southwest Spain. *Agric. Wat. Manage.* 27: 25-44.
- Moreno, F., J. Martin, and J. L. Mudarra. 1981. A soil sequence in the natural and reclaimed marshes of the Guadalquivir River, Seville (Spain). *Catena* 8:201-211.
- Murphy, J., and J. Riley. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta* 27:31-36.
- Oster, J. D. 1982. Gypsum usage in irrigated agriculture: a review. *Fertil Res.* 3: 73-89
- Sharpley, A.N., and Rekolainen. 1997. Phosphorus in agriculture and its environmental implications. p.1-53. In H. Tunney, T. Carton, P.C. Brookes, and A.E. Johnston (eds.) *Phosphorus loss from soil to water*. CAB International, Wallingford, U.K.
- Sharpley, A.N., and A.D. Halvordson. 1994. The management of soil phosphorus availability and its impact on surface water quality. p. 7-90. In R. Lal and B.A. Stewart (ed.) *Soil processes and water quality*. Lewis Publ., Boca Raton, FL.
- Sharpley, A.N. 1995. Identifying sites vulnerable to phosphorus loss in agricultural runoff. *J. Environ. Qual.* 24: 947-951.

- Turner, B.L., and P.M. Haygarth. 2000. Phosphorus forms and concentrations in leachate under four grasslands soil types. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64:1090-1099.
- Ulén, B. 1999. Leaching and balances of phosphorus and other nutrients in lysimeters after application of organic manures or fertilizers. *Soil Use Manage* 15:56-61.
- Yu J. Lei T., Shainberg, I., Mamedov, A.I. y Levy, G.J. 2003. Infiltration and erosion in soils treated with dry PAM and gypsum. *Soil Sci.Soc. Am. J.* 67: 630-636.

DETERMINACIÓN DE LOS NIVELES DE REFERENCIA DE CINCO, COBRE Y NÍQUEL EN LOS SUELOS NATURALES DE LA RIOJA

V. Íñigo, M. Andrades, A. Marín, J.I. Alonso

Departamento de Agricultura y Alimentación. Universidad de La Rioja

Complejo Científico-Tecnológico. Avda. Madre de Dios 52, 26002 Logroño. España

DETERMINATION OF ZN, CU AND NI REFERENCE LEVELS IN NATURAL SOILS OF LA RIOJA

ABSTRACT:

Knowledge of regional variability of heavy metal contents is important to assess the environmental quality of soils. Due to Real Decreto 9/2005 all regions in Spain must investigate the heavy metal contents in their soils in order to establish the reference levels. The study of these reference levels is important afterwards to assess the contamination rate which can exist in a zone. In this work, the heavy metal contents, Zn, Cu, and Ni, were studied in forest soils of La Rioja. The objective of this work is to know the current situation of soils and identify possible origins and the existence of sources of pollution. The values for Zn, Cu and Ni are very close to the national and global average. The contents of these metals are due to the geologic material.

Key words: *Heavy metals, Forest soils, Guideline levels.*

INTRODUCCIÓN

La Rioja (NW de España), a pesar de su pequeña extensión (5.034 Km²) se caracteriza por una gran diversidad biológica, que es debida a la complejidad de su relieve y a sus variadas influencias climáticas.

Más de un 30% de su superficie está cubierta por *habitats* de interés europeo de acuerdo con la Directiva de *Habitats* Naturales 92/43/CEE. En esta Directiva se anima a asegurar la biodiversidad por medio de la conservación de los *habitats* naturales y de la flora y fauna presente en el territorio de los Estados Miembros de la Unión Europea. El artículo 3 establece la designación de una red ecológica de áreas específicas de conservación denominada Red NATURA 2000. La superficie de áreas naturales propuesta para la integración en la Red NATURA representa una tercera parte de la superficie de La Rioja. Con respecto a estas consideraciones, el estudio de la calidad ambiental de los suelos de esta área es muy importante para conocer la situación actual y las medidas necesarias para preservarlos.

Por otra parte, el Real Decreto 9/2005, de 15 de enero, establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. La aplicación de estas leyes supone el fijar con propiedad los niveles de fondo y de referencia de los diferentes metales, para poder establecer los niveles de contaminación en las distintas zonas y poder acometer las labores de recuperación más adecuadas.

MATERIAL Y MÉTODOS

Para el estudio del contenido de metales pesados en los suelos naturales de La Rioja se han seleccionado 125 muestras de suelos intentando que estuviera representada la mayoría de los tipos de suelos, material parental, influencias climáticas, etc. De cada suelo seleccionado se ha muestreado el horizonte más superficial (0-10 cm) y el más profundo (80-100 cm). Las muestras, una vez secadas al aire, han sido tamizadas a través de una malla de 2 mm de diámetro.

Se han analizado las propiedades fisicoquímicas: pH (solución de suelo-agua 1:2), % CaCO₃ (Calcímetro de Bernard), % M.O. (Jackson, 1958) y granulometría mediante pipeta de Robinson (Day, 1965).

Los metales pesados analizados han sido: cinc, cobre y níquel. El contenido total de metales pesados se ha extraído mediante digestión ácida por vía húmeda con los ácidos nítrico, perclórico y fluorhídrico

(Mulchi, 1991), los contenidos biodisponibles a través de una extracción con DTPA, trietanolamina y cloruro cálcico (método modificado de Lindsay y Norwell, 1978). En ambos casos la determinación de estos elementos se ha realizado con Espectroscopia de Absorción Atómica con cámara de grafito.

Se ha realizado un estudio de la normalidad (prueba de Kolmogorov-Smirnov) para los metales pesados, posteriormente se han calculado, para cada parámetro, los estadísticos descriptivos (media, mediana, desviación típica, mínimo y máximo) y se ha realizado una comparación de medias a través de la prueba T de Student. La estadística multivariante estudiada ha consistido en estudio de correlaciones de Pearson y análisis de componentes principales. Todos los cálculos estadísticos realizados han sido llevados a cabo con el programa informático SPSS10.0.

RESULTADOS

Los suelos muestreados en las zonas naturales de La Rioja presentan una gran variabilidad en las propiedades fisicoquímicas estudiadas (tabla 1).

Los contenidos totales de estos metales presentan distribuciones normales, mientras que los contenidos biodisponibles presentan distribuciones logarítmicas.

El Zn presenta en superficie una media de 53,9 mg kg⁻¹, entre un mínimo de 3,5 y un máximo de 114 mg kg⁻¹ (tabla 2). Según la prueba t de Student los contenidos medios entre superficie y profundidad no presentan diferencias significativas.

El Cu oscila en superficie entre un mínimo de 3,0 mg kg⁻¹ y un máximo de 28,6 mg kg⁻¹, con una media de 14,1 mg kg⁻¹ (tabla 2). Con la prueba t de Student se ha obtenido que existe diferencia significativa entre los contenidos medios de este metal en superficie y profundidad, siendo superior el contenido en profundidad.

Tabla 1. Estadísticos descriptivos de las propiedades fisicoquímicas (Desv. Tip.: desviación típica, S: superficie y P: profundidad).

		Media	Mediana	Desv. Tip.	Mínimo	Máximo
pH	S	6,5	6,3	1,3	3,9	8,7
	P	6,7	6,3	1,5	4,3	9,5
CaCO₃ (%)	S	5,8	0,0	12	0,0	65
	P	8,4	6,3	17	0,0	77
M.O. (%)	S	3,9	3,0	3,1	0,3	18
	P	0,6	0,4	0,7	0,0	3,7
Arcilla (%)	S	29,3	27,6	9,5	15,1	68,4
	P	28,8	26,1	10,8	12,2	68,1

Tabla 2. Estadísticos descriptivos para los contenidos de metales pesados (Desv. Tip.: desviación típica, S: superficie, Sb biodisponibles en superficie y P: profundidad; N.D.: no detectado).

		Media	Mediana	Desv. Tip.	Mínimo	Máximo
Zn (mg·kg⁻¹)	S	53,9	52,4	24,7	3,5	114
	Sb	2,89	1,71	2,94	N.D.	16,1
	P	55,8	55,9	25,9	N.D.	115
Cu (mg·kg⁻¹)	S	14,1	13,5	5,45	3,0	28,6
	Sb	0,54	0,48	0,44	0,09	2,94
	P	17,8	16,6	8,51	2,2	41,6
Ni (mg·kg⁻¹)	S	33,3	33,7	14,6	N.D.	75,3
	Sb	40,5	38,7	0,76	N.D.	5,81
	P	40,5	38,7	17,6	1,8	111

El contenido medio de Ni en superficie es de 33,3 mg kg⁻¹, los valores encontrados variaban desde N.D. hasta 75,3 mg kg⁻¹ (tabla 2). Al aplicar la prueba T de Student se ha obtenido que existe diferencia significativa entre los contenidos medios de este metal en superficie y profundidad, siendo superior el contenido en profundidad.

En el estudio de correlaciones de Pearson entre los parámetros fisicoquímicos estudiados y el contenido de metales pesados totales y biodisponibles en superficie aparece correlación significativa ($\rho < 0,05$) entre la arcilla y los metales pesados totales y biodisponibles, y entre los metales pesados totales y sus formas extraíbles, excepto para el Ni B.

La materia orgánica se encuentra correlacionada, además de con la arcilla, con los contenidos biodisponibles de Zn y Cu.

En el estudio de correlaciones de Pearson entre los parámetros fisicoquímicos estudiados y el contenido de metales pesados totales en profundidad aparece correlación significativa ($\rho < 0,05$) entre la arcilla y el Ni y entre los metales pesados totales entre sí.

En la tabla 3 se observan los resultados del análisis de componentes principales para las propiedades fisicoquímicas y los contenidos de metales pesados totales y biodisponibles en superficie, se muestran aquellas puntuaciones superiores a 0,200. Se han obtenido tres componentes que explican el 67 % de la variabilidad.

En el primer componente se encuentran agrupados la arcilla, el contenido de Zn biodisponible, una pequeña aportación de Cu biodisponible y los metales pesados totales, explicando el 33 % de la variabilidad.

En el 2º componente se encuentran el pH y el contenido de carbonatos con una pequeña aportación del contenido de arcilla y en negativo el contenido biodisponible de Ni, explicando el 21 % de la varianza.

En el tercer componente explica el 13 % de la variabilidad y en él aparece el contenido de materia orgánica con los contenidos biodisponibles de Cu y Ni y una aportación negativa del contenido total de Ni.

El análisis de componentes principales en profundidad (tabla 4) se ha realizado eliminando del estudio la variable % M.O. ya que no presenta correlación con ninguna otra de las variables, se muestran las puntuaciones obtenidas superiores a 0,200. Se han obtenido dos componentes que explican el 66 % de la varianza.

Tabla 3. Matriz de componentes rotados obtenidos en el análisis de componentes principales para las variables de superficie.

Parámetros	Componentes		
	1	2	3
pH	0,206	0,843	
%CaCO ₃		0,883	
% M.O.			0,828
% Arcilla	0,569	0,228	
Ln Zn B	0,906		
LnCu B	0,242		0,801
Ln Ni B		-0,432	0,493
Zn T	0,895		
Cu T	0,787		
Ni T	0,686		-0,348

En el primer componente se encuentran agrupados los metales pesados totales y la arcilla, explicando el 37 % de la variabilidad. En el segundo componente se encuentran el pH, el % CaCO₃, una pequeña aportación del contenido de arcilla y en negativo del contenido total de Cu, explicando el 29 % de la variabilidad.

Tabla 4. Matriz de componentes rotados obtenidos en el análisis de componentes principales para las variables de profundidad.

Parámetros	Componentes	
	1	2
pH		0,895
% CaCO ₃		0,858
% Arcilla	0,426	0,380
Zn T	0,833	
Cu T	0,790	-0,215
Ni T	0,831	

DISCUSIÓN

Los contenidos medios totales de los metales pesados estudiados son semejantes a las medias citadas por otros autores para España, Europa y el mundo (Alloway, 1990; Adriano, 1992; Kabata-Pendias y Pendias, 1992; Alonso, 1998; Ferreira *et al.*, 2001; Navas y Machin, 2002, Iñigo, 2005).

El contenido de Zn es semejante en superficie y en profundidad, mientras que el contenido de Cu y Ni es superior en profundidad. Este hecho hace suponer que el principal origen de estos metales es el material parental sobre el que se ha originado el suelo y que no existe deposición atmosférica.

El contenido de Cu y Ni superior en profundidad parece estar relacionado con el pH. En suelos con pH ácido, la capacidad de retención de los metales es menor apareciendo fenómenos de lixiviación (Cavallaro y McBride, 1978; Hernández *et al.*, 2003, Iñigo, 2005).

La relación entre el contenido biodisponible y el contenido total en superficie es superior para el Zn. Este hecho es explicado porque el Zn es un micronutriente, y por lo tanto, es absorbido por las plantas y, posteriormente, es devuelto al suelo a través de la caída de las hojas (Pichtel *et al.*; 1997; Nowack *et al.*; 2001), A pesar de todo la biodisponibilidad de los tres metales es muy baja (> 10 %), por lo que no hay riesgo de toxicidad.

Los contenidos totales de los metales pesados se encuentran correlacionados entre sí lo que indica que todos estos metales presentan un mismo origen.

Tanto en superficie como en profundidad los contenidos totales de Zn, Cu y Ni y los biodisponibles de Zn y Cu aparecen en el mismo componente que la arcilla. Estas asociaciones apuntan a un origen endógeno. Schwarz *et al.* (1999) realizaron un estudio de componentes principales con los contenidos de metales pesados y obtuvieron que los contenidos de metales cuyo principal origen es geológico se encuentran agrupados en un solo componente.

Los contenidos biodisponibles de Cu y Ni se encuentran correlacionados significativamente con la materia orgánica, esto parece ser debido a que este componente del suelo forma complejos organometálicos con los metales presentes (Ukonmaanaho *et al.*, 2001).

CONCLUSIONES

La calidad de los suelos naturales de La Rioja es muy buena. El origen del contenido de Zn, Cu y Ni en estos suelos parece ser el material parental sobre el que se ha desarrollado el suelo, dependiendo la concentración de la geología presente en la zona. Existen fenómenos de lixiviación en suelos ácidos que movilizan el Cu y Ni hacia profundidad.

BIBLIOGRAFÍA

- Adriano, D. C. (1992). *Biogeochemistry of Trace Metals*. Lewis Publishers, Chelsea, MI. 513 pp.
- Alloway, B. J. (1997). *Heavy Metals in Soils*. 2ª ed.; Blackie Academic & Professional, Londres, 368 pp.
- Alonso, J. I. (1998). *Estudio del Contenido y Distribución de los Metales Pesados en Suelos de Navarra (Cadmio, Cobre, Manganeso, Níquel, Plomo y Cinc)*. Tesis Doctoral, Universidad de Navarra, Pamplona.
- Cavallaro, N.; McBride, M. B. (1984). Zinc and Copper Sorption and Fixation by an Acid Soil Clay Effect of Selective Dissolutions. *Soil Science Society of America Journal*, 48: pp. 1050-1054
- Day, P. R.; (1965). Particle Fractionation and Particle Size Analysis. En *Methods of Soil Analysis*. C. A. Black, Madison, pp. 545-566
- Directiva 92/43/CE relativa a la Conservación de los Hábitats Naturales y de la Fauna y Flora Silvestres.
- Ferreira, A.; Inácio, M. M.; Morgado, L.; Batista, M. J.; Ferreira, L.; Pereira, V. Pinto, M.S. (2001). Low-density Geochemical Mapping in Portugal. *Applied Geochemistry*, 16: pp. 1323-1331
- Hernández, L.; Probst, A.; Probst, J. L.; Ulrich, E. (2003). Heavy Metal Distribution in Some French Forest Soils: Evidence for Atmospheric Contamination. *The Science of the Total Environment*, 312: pp. 195-219
- Iñigo, V. (2005). *Contenido y Distribución de Metales Pesados en Suelos Naturales de La Rioja*. Tesis Doctoral, Universidad de La Rioja, Logroño.
- Jackson, M.L. (1958). *Soil Chemistry Analysis*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ
- Kabata-Pendias, A. y Pendias, H. (1992). *Trace Elements in Soils and Plants*, 2ª edición, CRC Press, Boca Raton. 365 pp.
- Lindsay, W. L.; Norwel, W. A. (1978). Development of DTPA Soil Test for Zinc, Iron, Manganese and Copper. *Soil Science Society of America Journal*, 42 (3): pp. 421-428
- Mulchi, C.L.; Adamu, C.A.; Bell, P.F. y Chaney R.L. (1991). Residual heavy metal concentrations in sludge-amended coastal plain soils –I. Comparison of extractants. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 22: pp. 919-941
- Navas, A.; Machín, J. (2002). Spatial Distribution of Heavy Metal and Arsenic in Soils of Aragon (Northeast Spain): Controlling Factors and Environmental Implications. *Applied Geochemistry*, 17: pp. 961-973
- Nowack, B.; Obrecht, J. M.; Schlupe, M.; Schulin, R.; Hansmann, W.; Köppel, V. (2001). Elevated Lead and Zinc Contents in Remote Alpine Soils of The Swiss National Park. *Journal of Environmental Quality*, 30: pp. 919-926
- Pichtel, J.; Sawyer, H. T.; Czarnowska, K. (1997). Spatial and Temporal Distribution of Metals in Soils in Warsaw, Poland. *Environmental Pollution*, 98 (2): pp. 169-174
- Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados.
- Schwartz, A.; Wilcke, W.; Kobza, J.; Zech, W. (1999). Spatial Distribution of Soil Heavy Metal Concentrations as Indicator of Pollution Sources at Mount Krizna (Great Fatra, Central Slovakia). *Zeitschrift Fur Pflanzenernahrung und Bodenkunde*, 162 (4): pp. 421-428

EMISIONES DE ÓXIDO NITROSO POR SUELOS CULTIVADOS CON ARROZ

Irisarri, P., Gonnet, S., Domínguez, V. y Arrarte G.

Laboratorio de Bioquímica, Departamento de Biología Vegetal, Facultad de Agronomía. Garzón 780. 12900 Montevideo, Uruguay.

Resumen

Las emisiones de N₂O proveniente de los procesos de nitrificación-desnitrificación, constituyen una pérdida significativa de nitrógeno en los suelos agrícolas.

El objetivo de este trabajo fue medir si la inhibición de la nitrificación tiene efecto sobre las emisiones de N₂O de un suelo cultivado con arroz y determinar si éstas provienen de la desnitrificación o de la nitrificación.

El ensayo se realizó en invernáculo con y sin inhibidor de la nitrificación (contenido en el ENTEC[®]) y los tratamientos se fertilizaron con urea, ENTEC[®] y ENTEC[®] más urea.

Se midió por cromatografía de gases el N₂O emitido por el suelo en cámaras cerradas en distintos momentos del cultivo. Se tomaron muestras de suelo que se incubaron con 0.1% de acetileno para inhibir la nitrificación y determinar cuánto del N₂O proviene de la desnitrificación.

El efecto inhibitorio de la nitrificación se evidenció en el tratamiento con ENTEC[®] en una menor concentración de nitrato a los 20 días después de la siembra y menor cantidad de N₂O emitido hasta los 10 días. Luego de la inundación no se detectó emisión de N₂O en ninguno de los tratamientos.

El N₂O proveniente de la nitrificación era menor en los tratamientos con ENTEC[®] a los 14 días después de la siembra. A la cosecha todo el N₂O se originaba por desnitrificación en todos los tratamientos.

Palabras Claves: nitrificación, desnitrificación, N₂O, inhibidor de la nitrificación.

NITROUS OXIDE EMISSIONS FROM SOILS PLANTED WITH RICE

Irisarri, P., Gonnet, S., Domínguez, V. y Arrarte G.

Laboratorio de Bioquímica, Departamento de Biología Vegetal, Facultad de Agronomía. Garzón 780 12900 Montevideo, Uruguay.

Abstract

Nitrous oxide (N₂O) emission coming from both denitrification and nitrification processes is a significant nitrogen loss from agricultural soils.

The aim of this work was to measure the effect of a nitrification inhibitor-on the N₂O emissions from a rice field soil and to evaluate the contribution of nitrification and denitrification.

The assay was placed in a greenhouse and consisted in four treatments: control, urea, ENTEC[®] and ENTEC[®] plus urea fertilization.

A closed-chamber technique was used for collecting gas samples at different dates, which were analysed for N₂O by gas chromatography. Soils samples were incubated with 0.1% acetylene to inhibit nitrification and estimate N₂O originated from denitrification.

20 days after fertilization soil nitrate content was lower in ENTEC[®] treatment and 10 days after sowing N₂O ENTEC[®] emission was lower too, confirming nitrification inhibitor effect. No emission was detected after flooding for any treatment.

N₂O originated from nitrification was lower for ENTEC[®] treatment 14 days after sowing. At harvest, all N₂O was due to denitrification for all treatments.

Keywords: nitrification, denitrification, N₂O, nitrification inhibitor.

Introducción

El nitrógeno suele ser uno de los factores que limitan el crecimiento de la planta de arroz. Las emisiones de óxido nitroso (N₂O) proveniente de los procesos de nitrificación-desnitrificación, constituyen una pérdida significativa de nitrógeno en los sistemas agrarios. Las emisiones de N₂O a partir de los suelos

han aumentado con el mayor uso de fertilizantes nitrogenados en los cultivos. Una de las maneras de aumentar la eficiencia de uso de N del fertilizante es agregando a este último un inhibidor de la nitrificación, compuesto que retrasa la transformación natural de NH_4^+ a NO_2^- y NO_3^- mediante la inhibición selectiva de las bacterias nitrificadoras (*Nitrosomonas*) durante un período de entre 4 y 8 semanas. Como el nitrato es considerado la principal fuente de pérdidas de nitrógeno (lixiviación, desnitrificación), estos compuestos pueden reducir los problemas ambientales al mismo tiempo que aumentan la eficiencia de la fertilización nitrogenada (Pasda *et al.*, 2001). Se ha postulado que esto permite un suministro más uniforme de nitrato a la planta para obtener un mejor aprovechamiento del nitrógeno de los fertilizantes y, consecuentemente, un mayor rendimiento con menor gasto de nitrógeno. Uruguay es el séptimo exportador mundial de arroz. Este cereal se cultiva en el período primavera verano sembrando en suelo seco y se establece la inundación 35-55 días después. El período entre la siembra y la inundación coincide con el de mayor pérdida de N_2O si el fertilizante se aplica al inicio. El objetivo de este trabajo fue medir si la inhibición de la nitrificación tiene efecto sobre las emisiones de N_2O de un suelo cultivado con arroz y determinar si estas provienen de la desnitrificación o de la nitrificación.

Materiales y métodos

Se realizó un ensayo en macetas en invernáculo sembrando arroz var INIA Olimar con 4 tratamientos: 1) control sin fertilización, 2) 3 dosis de 20 kg N/ha de urea (a la siembra, macollaje y primordio floral), 3) dosis única de ENTEC[®] de 60 kg N ha⁻¹ a la siembra y 4) una dosis a la siembra de de ENTEC[®] y urea (20 kg N ha⁻¹ cada uno) y 20 kg N ha⁻¹ de urea al macollaje. Las macetas se inundaron 30 días después de la siembra y los resultados son promedios de 4 repeticiones. El fertilizante ENTEC26[®] COMPO contiene 26% N, 32.5% SO_3 y fosfato de dimetil-pirazol (DMPP) como principio activo inhibidor de la nitrificación.

Se midió el N_2O emitido por el suelo en distintos momentos del ciclo de cultivo. Para cuantificar la emisión de N_2O se utilizó la metodología de cámaras cerradas, que consiste en dispositivos enterrados en el suelo 3 cm y que sobresalen 20 cm. En el extremo superior están abiertos al aire, pero en cada medición se cierran durante una hora con una tapa hermética, y a intervalos regulares de 0, 30 y 60 minutos se toman muestras de aire en un tubo al vacío. Luego, en el laboratorio, se determinó la concentración de N_2O con un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-14B con detector de captura electrónica (columna de Porapak Q, temperaturas de columna, inyector y detector 70, 90 y 300 °C) provisto de válvulas de venteo para evitar la interferencia del O_2 . La tasa de emisión de N_2O se corrigió por la temperatura en el momento de muestreo y se calculó según Hutchinson y Mosier (1981).

El primer paso en la nitrificación autotrófica es catalizado por la enzima amonio monooxigenasa que se inhibe por acetileno a presiones de 0.01-0.1% (Klemmedtsson *et al.*, 1988). Por lo tanto, el N_2O producido por la incubación de suelo con acetileno a bajas presiones proviene de la desnitrificación. La tasa de producción por nitrificación puede estimarse como la diferencia entre el N_2O producido por incubación del suelo sin acetileno y con 0.1% de acetileno. La determinación del N_2O proveniente de la nitrificación y de la desnitrificación se realizó, de acuerdo con estas consideraciones, según Merino *et al.*, 2001.

Se tomaron muestras de suelo en los momentos en que se determinó N_2O para determinar nitrato según Cataldo *et al.* (1975) y amonio según Mulvaney (1996).

El análisis estadístico se realizó usando el procedimiento GLM de Statistical Analysis System (SAS Institute, Cary, N.C.). La mínima diferencia significativa ($p < 0.05$) se determinó por la prueba de Tukey.

Resultados y discusión

Los resultados de las determinaciones de emisión de N_2O se presentan en la gráfica 1.

Se detectó emisión de N_2O hasta el momento de la inundación en concentraciones bajas. En los primeros días luego de fertilizar, el tratamiento con urea emite mayor cantidad de N_2O que los tratamientos que tienen ENTEC[®] ($p = 0.01$). La medida a los 31 días de la fertilización, con el cultivo ya bajo inundación, muestra una mayor producción de N_2O en el tratamiento con ENTEC[®] aunque las diferencias no son significativas.

La cantidad de nitrato en el suelo (gráfico 2) no es significativamente diferente entre tratamientos a los 14 días, pero a los 23 días el tratamiento con ENTEC[®] evidencia una menor concentración de nitrato a consecuencia de la presencia de DMPP que inhibe la nitrificación. La concentración de nitrato es menor en ese tratamiento hasta los 30 días luego de la siembra cuando se inunda el cultivo. Después, las

concentraciones de nitrato en el suelo se vuelven despreciables en todos los tratamientos exceptuando el que recibe una segunda dosis de fertilizante.

En un ensayo similar realizado a campo (Tarlera *et al.*,2005) se encontró una tasa de nitrificación potencial mayor para el tratamiento con *ENTECC*[®] respecto al tratamiento con urea durante el período anterior a la inundación con suelo muy seco. Los menores valores de nitrato en el tratamiento con *ENTECC*[®] que se encontraron en este ensayo se pueden explicar por el control de las condiciones de humedad que se realiza en invernáculo.

Gráfico 1. Evolución de la emisión de N₂O durante el ciclo de cultivo.

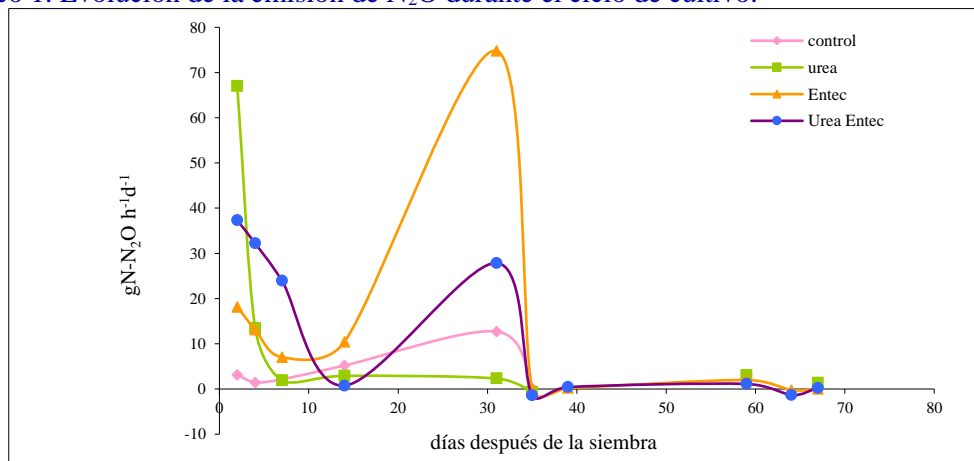
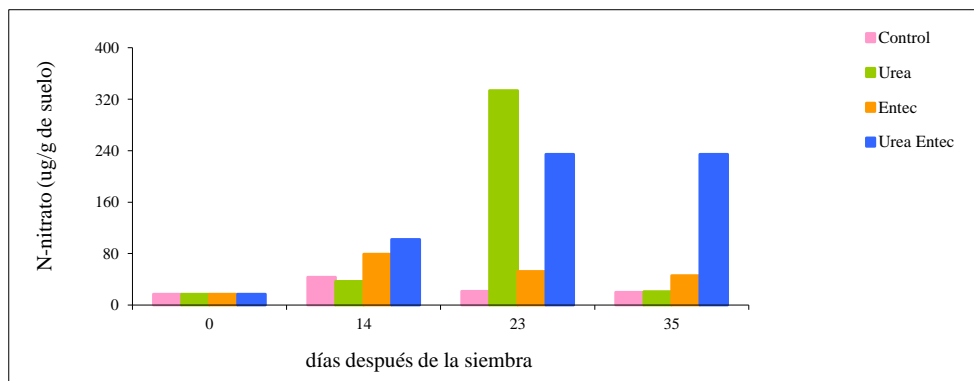


Gráfico 2. Cantidad de nitrato en el suelo durante el desarrollo inicial del cultivo



Los ensayos de laboratorio para determinar si el N₂O provenía de la nitrificación o de la desnitrificación evidenciaron diferencias ($p = 0.01$) entre tratamientos únicamente a los 14 días de la siembra y a la cosecha como se observa en los gráficos 3 y 4. A la cosecha todo el óxido nitroso proviene de la desnitrificación.

La menor contribución de la nitrificación al N₂O emitido en el tratamiento con *ENTECC*[®] comprueba el efecto de bloqueo del primer paso de la oxidación de amonio a nitrito en las bacterias autótrofas oxidantes de amonio. No hay que descartar, sin embargo, la nitrificación heterotrófica que para inhibirse completamente necesita concentraciones de acetileno mayores a 0.1%.

Aunque las emisiones de N₂O de cultivos de arroz inundado no se consideran muy importantes ya que el N₂O se reduciría rápidamente a N₂ en condiciones anaeróbicas, debe considerarse que los primeros centímetros de suelo y la zona alrededor de las raíces son parcialmente aeróbicas aún bajo inundación. En tales condiciones los procesos de nitrificación-desnitrificación pueden producir

considerables cantidades de N_2O (Kumar *et al*, 2000). Se necesitan estudios más exhaustivos para explorar la importancia de los procesos de nitrificación-desnitrificación en este ecosistema.

Gráfico 3. Producción de N_2O por nitrificación y desnitrificación a los 14 días de la siembra.

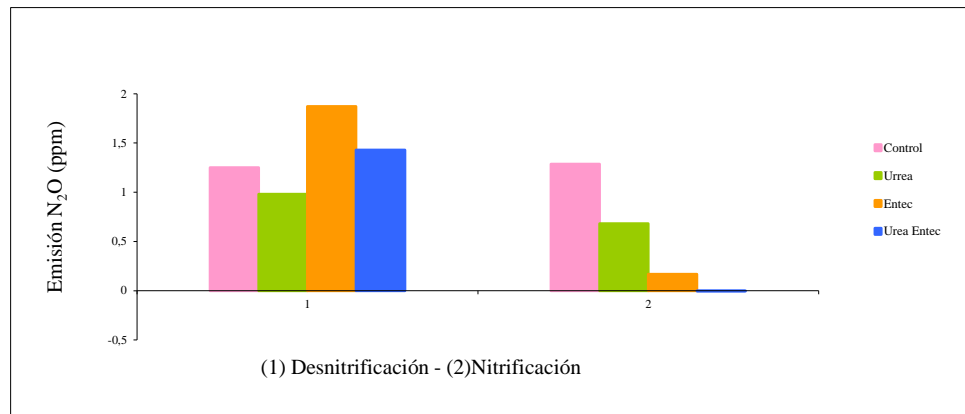
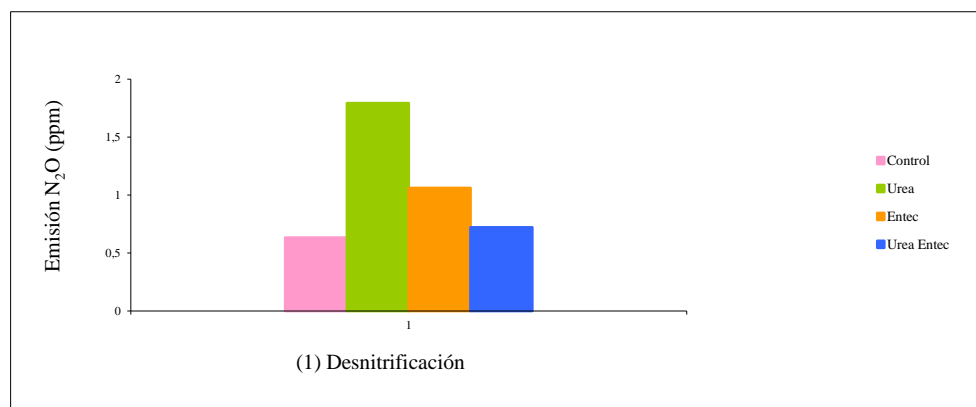


Gráfico 4. Producción de N_2O por desnitrificación a los 148 días de la siembra (cosecha).



Conclusiones

El cultivo de arroz en Uruguay permanece sin inundar los primeros 30 días después de la siembra. Es en esa etapa que las emisiones de N_2O a la atmósfera pueden ser importantes si el fertilizante nitrogenado se aplica a la siembra. El N_2O puede provenir tanto de la nitrificación como de la desnitrificación.

- El empleo de un fertilizante con el inhibidor de la nitrificación DMPP, disminuyó el contenido de nitrato en el suelo a los 20 días de su aplicación.
- Las emisiones de N_2O fueron menores para los tratamientos con inhibidor que para el tratamiento fertilizado con urea.
- A la cosecha, el N_2O provenía exclusivamente de la desnitrificación, mientras que a los 14 días de la siembra la nitrificación fue mayor en los tratamientos sin inhibidor.

Bibliografía

Cataldo, D.; Haroon, M.; Scharader, L. y Youngs, V. 1975. Rapid colorimetric determination of nitrate in plant tissue by nitration of salicylic acid. *Com. Soil Sci. Plant Annal.* 6:71-80.

Hutchinson, G. and Dossier, A 1981. Nitrous oxide emissions from cropped fields. *J. Environ. Qual.* 10:169-173.

- Klemedtsson, L., Svensson, B. and Rosswall, T..1988. A method of selective inhibition to distinguish between nitrification and denitrification as sources of nitrous oxide in soil. *Biol. Fertil. Soils* 6: 112-119.
- Kumar U., Jain, M.C., Pathak, H., Kumar S. y Majumdar D. 2000. Nitrous oxide emisión from different fertilizers and its mitigation by nitrification inhibitors in irrigated rice. *Biol. Fertil. Soils* 32: 474-478.
- Merino P., Estavillo, J.M., Besga, G., Pinto, M. and González-Murua, C. 2001. Nitrification and denitrification derived N₂O production from a grassland soil under application of DCD and Actilith F2. *Nutr. Cicl. Agrosystem* 60: 9-14.
- Mulvaney, R.L. 1996. Nitrogen - inorganic forms. En: *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods*. D.L. Sparks *et al.* (Eds.) ASA and SSSA, Madison WI. Pp. 1123-1184.
- Pasda G.; Händel R. and Zerulla W. 2001. Effect of fertilizers with the new nitrificator inhibitor DMPP on yield and quality of agricultural and horticultural crops. *Biol. Fertil. Soils* 34:85-97.
- Tarlera, S., Gonnet, S., Irisarri, P., Menes J., Fernández A., Paolino, G., Travers, D. and Deambrosi E. 2005. Nitrification and denitrification associated with N₂O production in a temperate N-fertilized irrigated Uruguayan rice field. In *Recent Advances in Multidiciplinary Applied Microbiology* (en prensa).

EFECTOS ALELOPÁTICOS DE RESIDUOS DE *CHENOPODIUM ALBUM* SOBRE SOJA SEMBRADA BAJO LA MODALIDAD SIEMBRA DIRECTA

Leicach Silvia¹, Della Penna Angela², Sztarker Norberto¹ y Olloquiegui Manuel

¹Cátedra de Química Orgánica. ²Cátedra de Zoología Agrícola Facultad de Agronomía. Universidad de Buenos Aires. Avda. San Martín 4453. Buenos Aires(1417). Argentina.

Abstract

Deleterious effects of lambsquarters (Chenopodium album) on soybean germination and seedling growth were studied in order to find possible direct seeding failures when it is applied to this crop, that usually has C album as an associated weed. Soybean was seeded with the addition of dry milled weed material (T1) or its aqueous extract (T2) in a complete randomised design keeping experimental units under controlled environmental conditions. Emergence time, shoot and root length and dry weight, and final number of seedlings were evaluated. Data was analysed by ANOVA and differences between means determined by Tukey's test. It was demonstrated that allelochemicals present in both, C. album plant material and aqueous extract can inhibit soy germination and seedling growth resulting in notorious lower root dry weights and shoot lengths.

Keywords: Chenopodium album, allelopathy, direct seeding, soybean.

Introducción:

El incesante incremento de la población mundial generó la necesidad de mejorar la producción agrícola. Las técnicas de mejoramiento de cultivos utilizadas han logrado aumentar su rendimiento en granos a cambio de notorias disminuciones en las capacidades defensivas de los mismos (Wink, 1993). Así variedades mejoradas altamente productivas son más susceptibles al ataque de malezas, fitófagos y enfermedades. En la última mitad del siglo XX se ha sintetizado pesticidas para controlarlos pero muchas de las plagas han evolucionado para resistirlos. El productor agrícola respondió a este hecho evolutivo aumentando las dosis de agroquímicos de baja biodegradabilidad y probando nuevos productos sintéticos. El resultado neto de esta secuencia de hechos es un alto nivel de contaminación ambiental (Chou, 1999).

El fuerte impacto ambiental causado por la agricultura está relacionado además con las técnicas tradicionales de labranza que han erosionado el suelo facilitando su deterioro por acción del viento y la lluvia, y favoreciendo la emisión de dióxido de carbono a la atmósfera. Nuevas técnicas sin labranza como la siembra directa evitan la pérdida de materia orgánica y la emisión de CO₂ con la consecuente mitigación del efecto invernadero (Reicosky *et al.*, 1995; Robert, 2001). Sin embargo, dependiendo de las especies cuyos rastrojos se manejan, pueden aparecer efectos negativos por interferencia química debido a la liberación de fitotoxinas por los mismos. El término **alelopatía** define la interferencia química de sustancias producidas por una planta sobre otra, e incluye de acuerdo con su primera definición (Molisch, 1937), interacciones que involucran algas, hongos y bacterias, así como plantas superiores.

Aunque la ecología tradicional ha considerado que la competencia por espacio y recursos (agua, nutrientes, luz) determina la supremacía de un organismo vegetal sobre otro, las evidencias demuestran que existe un segundo mecanismo involucrado, la interacción química. El empleo de formas sustentables de agricultura en las que se tiende a evitar las técnicas de labranza hace necesario el conocimiento de posibles efectos fitotóxicos de productos naturales liberados por restos de especies que quedan en el suelo (Weston, 1996). En muchos casos se han verificado efectos negativos debido al carácter alelopático de los mismos, tal como ocurre con los residuos de la maleza *Chenopodium album* cuando se cultiva soja en su presencia.

La soja (*Glycine max* L.) es la única leguminosa con un contenido proteico superior a 40 % en peso por lo que tiene relevancia mundial. Se comercializan su aceite y harina además del poroto entero. Originaria de China, donde ya se menciona en el siglo XI AC, fue introducida en América del Norte en 1765 aunque su expansión como cultivo ocurrió casi un siglo después.

Las escuelas agrícolas comenzaron a ensayar el cultivo de soja en Argentina a comienzos del siglo XX, intensificándose la investigación sobre el tema a partir de 1965. En la década del 80 se incrementó su cultivo hasta alcanzar el rol que actualmente tiene en la economía de Argentina, país que ocupa uno de los primeros lugares en el mundo como productor de grano y como exportador de su aceite y harina. Es el producto de exportación con mayor incidencia en el producto bruto agropecuario argentino y el mayor generador de divisas.

Simultáneamente con el auge de la soja, se comenzó a probar la siembra directa (sembrado sin labranza) que actualmente se utiliza en más de la mitad de la producción agrícola.

La biotecnología desarrolló recientemente las variedades de soja resistentes a herbicidas que actualmente se emplean en la siembra directa. Así las malezas son controladas con herbicida, permaneciendo sus restos en el suelo y la siembra se realiza sobre los rastrojos del cultivo anterior. El glifosato es uno de los herbicidas más difundidos para el control de malezas en variedades de soja genéticamente modificadas. Se sabe que la presencia de malezas de la familia *Chenopodiácea* en cultivos de soja, producen pérdidas de rendimiento atribuidas en principio a la competencia por recursos. Se ha comprobado que *C. album* interfiere con otros cultivos de esta manera (Santos *et al.*, 2004). Los productores han encontrado sin embargo que la utilización de herbicidas de contacto como el glifosato, que solucionan el tema de la competencia, no es suficiente para evitar totalmente la merma en el rendimiento de soja en siembra directa, indicando que existe algún otro mecanismo de interferencia de las malezas. Aleloquímicos fitotóxicos liberados de los restos de malezas permanecen en el suelo luego del control con herbicidas y pueden afectar específicamente determinados procesos fisiológicos de ciertas especies reduciendo la germinación y el crecimiento de raíces y/o brotes y resultando en importantes pérdidas de rendimiento, aún con una alta eficiencia en la aplicación de herbicida.

Parte del éxito de *C. album* como maleza se atribuye a la presencia de principios activos con efectos alelopáticos (Bhowmik y Doll, 1982; Qasem y Hill, 1989; Athanassova, 1995), como hidrocarburos de cadena larga (Bera *et al.*, 1992), ácidos grasos (Goel *et al.*, 1994) y amidas del ácido cinnámico (Cuttillo *et al.*, 2003). Reinhardt *et al.* (1997) estudiaron el efecto inhibitorio de sus residuos y extractos sobre malezas, que relacionaron a la acción de flavonoides. La diversidad de aleloquímicos presentes parece ser la causa de las distintas actividades insecticida, funguicida y nematocida, que están bien documentadas. (Quarles, 1992).

Se ha demostrado que la proporción de aleloquímicos presentes en *C. album* aumenta en condiciones de estrés. Así la concentración de hidrocarburos de cadena larga y estructuras relacionadas a distintos ácidos grasos es notoriamente mayor en especímenes provenientes de terrenos intensamente cultivados (Leicach *et al.*, 2003). Además, el extracto metanólico de los mismos especímenes contiene mayores proporciones de derivados flavonoides (trabajo en redacción). El objetivo del presente trabajo ha sido comprobar que el incremento en el contenido de aleloquímicos en especímenes de *C. album* que crecen en zonas intensamente cultivadas puede intensificar la capacidad inhibitoria de sus restos sobre soja en siembra directa, afectando seriamente su rendimiento.

Materiales y métodos

Obtención de muestras: Plantas de *Chenopodium album* (*C. Album*) en estado vegetativo fueron recolectadas en forma aleatoria durante el verano en terrenos intensamente cultivados de la provincia de Buenos Aires. Una muestra del material vegetal (N° 24038) fue depositada en el Herbario de la Cátedra de Botánica, Facultad de Agronomía, UBA, Buenos Aires, Argentina. Los especímenes de *C. album* fueron secados en estufa con aireación a 40 °C hasta peso constante y molidos. El extracto acuoso se obtuvo agitando 5 g de ese material vegetal por cada 100 mL agua destilada durante 24 h a temperatura ambiente.

Bioensayos: Se usaron semillas de soja, variedad comercial *gm IV*, de primera multiplicación con poder germinativo 97% evaluado previamente en cajas de Petri. Se utilizaron bandejas de experimentación, *plugs*, con 135 celdas por bandeja (15 x 9) en una superficie de 0,75 m². Se sembró una semilla por celda con una profundidad de siembra de 1,5 cm en tierra orgánica esterilizada (pasada previamente por tamices de 0,5 y 0,2 cm). Se usó un diseño en bloques totalmente aleatorizado de ocho bloques con tres tratamientos por bloque y nueve repeticiones.

T₁: tierra orgánica esterilizada (tratamiento control)

T₂: tierra orgánica esterilizada con agregado de *C. album*. molido (0,55 g/celda)

T₃: tierra orgánica esterilizada con agregado de extracto acuoso de *C. album* (1,0 mL/celda).

Las bandejas se mantuvieron en atmósfera controlada con 12 h de luz y 12 h de oscuridad a una temperatura constante de 23 °C y se regaron día por medio con 1 ml de agua por planta. Se evaluó el tiempo de emergencia, TE (tiempo para la germinación del total de semillas, tomando 10 h como unidad de medición (TE = 4,85 indica 48,5 h). A los veinte días de comenzado el ensayo se descalzaron las plantas se determinándose el N° de plantas logradas (PL). Se midieron con regla milimetrada las longitudes de parte aérea (LPA), radícula (LR) y total (LT) para cada una de las muestras, que fueron luego secadas en estufa con aireación a 40 °C hasta peso constante para determinar los pesos secos de parte aérea (PSPA), radícula (PSR) y total (PST). Se calculó además la relación PSPA/PSR.

Análisis estadístico: Los datos se evaluaron mediante análisis de variancia (*Statistix, Windows 2.0*). La comparación entre tratamientos se realizó mediante la prueba de Tukey ($p < 0,05$)

Resultados y Discusión

La toxicidad debida a restos de plantas proporciona problemas y oportunidades a agrónomos y productores (Chou, 1999) estimulando el replanteo de las prácticas utilizadas en la actualidad. En la tabla 1 se pueden comparar los valores medios obtenidos para cada variable estudiada en condiciones de fitotoxicidad. El valor medio para cada tratamiento surge del promedio de 72 mediciones distribuidas en 8 bloques con 9 repeticiones por bloque.

Tanto en el tratamiento con material vegetal molido (T2) como en el realizado con extracto acuoso (T3) los aleloquímicos presentes en *C. album* produjeron variaciones significativas con disminuciones de 14 % en la longitud de la parte aérea, 10% en la longitud total (gráfico 1) y 44 % en el peso seco radicular (gráfico 2).

El tiempo necesario para que germinaran todas las semillas (TE) aumentó un 19 % sólo en el caso del extracto acuoso (T3), confirmando la presencia de inhibidores de la germinación en ese extracto, en cantidades superiores a su umbral de actividad (gráfico 3).

Lo mismo ocurre con el número de plantas logradas (gráfico 4) y el cociente entre pesos secos aéreo y radicular PSPA/PSR. Las alteraciones en las plantas tratadas sólo pueden deberse a la interferencia química (alelopatía), único factor de estrés existente en las condiciones controladas del bioensayo. Una disminución del 12 % en el número de plantas logradas da una idea de la magnitud de este efecto.

Tabla 1: Valores promedio de las variables evaluadas en función del tratamiento

	TE h/10	PL	LPA (cm)	LR (cm)	LT (cm)	PSPA (g)	PSR (g)	PST (g)	PSPA/PSR
T1	4.875 (a)	8,875 (a)	22,45 (a)	6,52 (a)	28,97 (a)	0,120 (a)	0,041 (a)	0,162 (a)	3,22 (a)
T2	5.250 (ab)	8,500 (ab)	19,40 (b)	6,70 (a)	26,10 (b)	0,115 (a)	0,027 (b)	0,141 (a)	4,23 (ab)
T3	6.000 (b)	7.875 (b)	19,55 (b)	6,58 (a)	26,14 (b)	0,113 (a)	0,023 (b)	0,138 (a)	4,63 (b)

TE: tiempo de emergencia, PL: plantas logradas, LPA: longitud parte aérea, LR: longitud radícula, LT: longitud total, PSPA: peso seco parte aérea, PSR: peso seco radícula, PST: peso seco total, PSPA/ PSR: cociente pesos secos parte aérea y radicular. Las letras iguales indican la falta de diferencias significativas ($p < 0,05$).

Grafico 1: longitudes parte a érea, radical y total

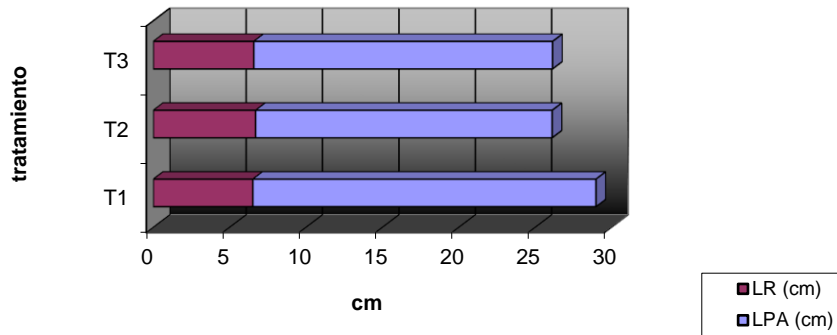


Grafico 2: pesos secos parte aérea, radical y total

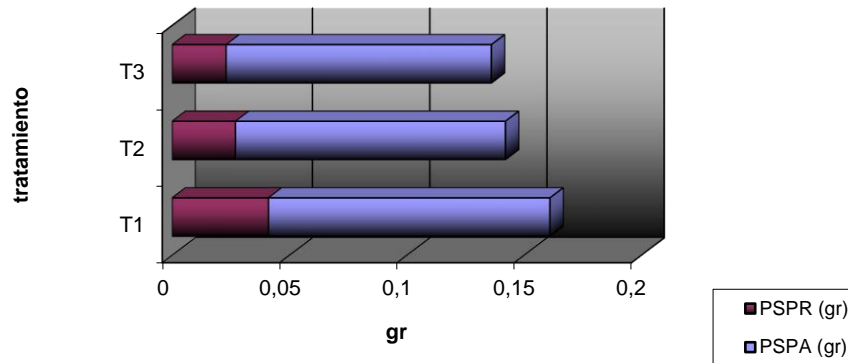
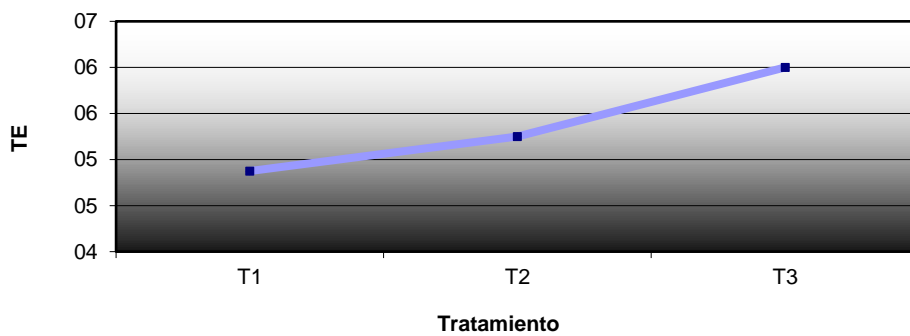
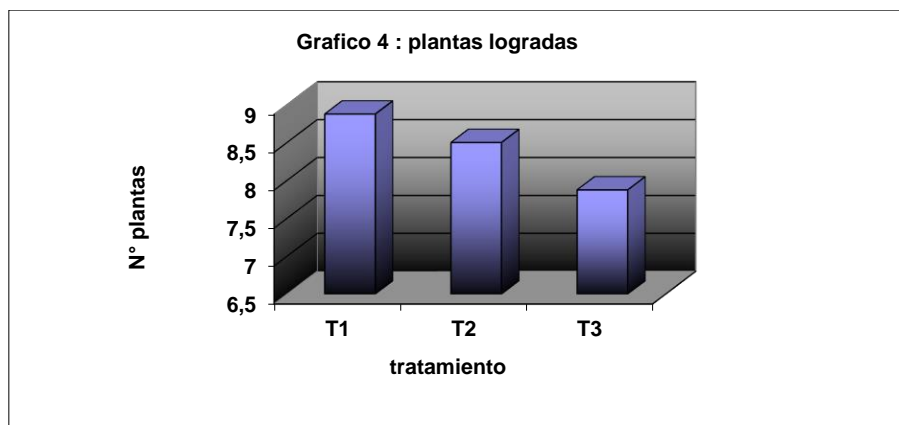


Gráfico 3 : Tiempo de emergencia





Fitotoxinas menos polares pueden, en condiciones naturales, codisolverse en el extracto acuoso de *C. album* junto con los glicósidos y derivados fenólicos y flavonoides biológicamente activos ya mencionados, aumentando así su fitotoxicidad. Algunas amidas del ácido cinámico con actividad alelopática (Cutillo *et al*, 2003) se incluyen entre ellas.

Durante la germinación y el desarrollo de la plántula hay cambios basados en los procesos de diferenciación y elongación celular, los cuales dependen a su vez de los productos de la fotosíntesis, respiración y biosíntesis de metabolitos. Distintos derivados fenólicos pueden afectar la actividad hormonal y enzimática (Einhellig, 1985) asociada a esos hechos. Estos compuestos pueden reducir o incrementar la concentración de ácido indolacético, fitohormona del grupo de las auxinas, dependiendo del balance entre mono y polifenoles. Por otro lado, ciertos glicósidos flavonoides estimulan fuertemente enzimas del tipo AIA oxidasa involucradas en la degradación de auxinas (Einhellig, 1995). Algunos derivados fenólicos y flavonoides pueden inhibir la absorción de agua y nutrientes. La suma de estas formas de acción durante los estadios tempranos de la plántula puede seguramente afectar tanto su longitud como su peso. El notorio aumento del cociente PSPA/PSR con una notable disminución (44%) del peso seco radicular respecto del de la parte aérea, que permanece prácticamente invariable, evidencia además que se ha producido una variación en el destino de los recursos.

Las alteraciones metabólicas durante las primeras etapas de desarrollo se traducen en plantas más cortas y livianas con un menor crecimiento radicular, sugiriendo una menor incorporación de recursos y una variación en la proporción en que son derivados al crecimiento de las partes aérea y radicular. Es probable que estas alteraciones sean más agudas en el tratamiento con extracto acuoso debido a que aleloquímicos bioactivos están ya disueltos y pueden actuar en forma inmediata tanto sobre el proceso de germinación retrasándolo o anulando la viabilidad de la simiente, como en el desarrollo de la plántula.

El menor desarrollo de la parte aérea (menor longitud) podría representar una desventaja en lo que respecta a la captación de energía luminosa, afectando así la incorporación de C a través de la fotosíntesis. Paralelamente, como los nutrientes ingresan a la planta por la raíz, un menor desarrollo de la misma resultaría en una menor disponibilidad de recursos para los procesos fisiológicos relacionados con el desarrollo y reproducción de la planta.

Conclusiones

Los resultados demuestran que los compuestos liberados por los restos de *C. album* en terrenos intensamente cultivados pueden hacer menos favorable el entorno del suelo, disminuyendo el stand de plantas y/o aumentando el tiempo de emergencia de las mismas, obteniéndose rendimientos finales menores a los que se podrían obtener en lotes libres de los restos de la maleza. Se demostró que las fitotoxinas presentes en los residuos de *C. album* provocan alteraciones en el desarrollo de las primeras etapas del ciclo ontogénico del cultivo de soja que repercutirán negativamente en la generación de biomásas y consecuentemente en el rendimiento.

Bibliografía

- Athanassova, D.P. (1995). Allechemicals isolated from embryos of *Chenopodium album* and their effects on weeds and crop plants. *Allelopathy J.* 2: 179-189.
- Bera B., Ganguly S. N. and Mukherjee K. K. (1992), Growth retarding compounds in the seeds of cytotypes of *Chenopodium album*. *Fitoterapia* 63 (4): 364-366
- Bhowmik, P.C. and Doll, J. D. **1982**. Corn and soybean response to allelopathic effects of weed and crop residues. *Agron. J.* 74: 601-606.
- Chou C.H. (1999). Roles of allelopathy in plant biodiversity and sustainable agriculture, *Critical Rev. Plant Sci.* 18 (5): 609-636.
- Cutillo F., D'Abrosca B., DellaGreca M., Di Marino C., Golino A., Previtiera L., Zarrelli A. **2003**. Cinnamic acid amides from *Chenopodium album* L: effects on seeds germination and plant growth. *Phytochemistry*. 64: 1381-1387.
- Einhellig F. A. (1986). Mechanisms and modes of action of allelochemicals, en “*The science of allelopathy*”, pág. 171-188. Putnam A. R. y Tang C. S., eds. John Wiley & Sons, N. Y.
- Einhellig F. A. (1995), *Allelopathy: organisms, processes, and applications*, 381 pp. Inderjit, Dakshini K. M.M. y Einhellig F. A., ed. A.C.S. Symposium Series 582, Washington, DC.
- Goel U., Saxena D.B., Gupta A.K. **1994**. Allelopathic potential of *Chenopodium album* L. *Allelopathy J.* 1(2): 105-113.
- Leicach S.R., Yaber Grass M.A., Corbino G.B., Pomilio A.B. y Vitale A.A. (2003). Nonpolar lipid composition of *Chenopodium album* grown in intensively-cultivated and non-disturbed soils. *Lipids*, 38: 567-572.
- Molisch H. (1937) “*Der Einfluss einer Pflanze auf die andere—Allelopathie*”. Fischer. Jena.
- Qasem J.R., y Hill T.A. (1989). Possible rol of allelopathy in the competition between tomato, *Senecio vulgaris* L. and *Chenopodium album* L. *Weed Res.* 29: 349-356.
- Quarles W. (1992). Botanical pesticides from *Chenopodium*. *IPM Practitioner*, 16 (2): 1-11.
- Reinhardt C.F., Meissner R. y Van Wyk L.J. (1997). Allelopathic effects of *Chenopodium album* L. and *Chenopodium polyspermum* L. On another weed and two crop species. *South African Journal of Plant and Soil* 14 (4): 165-168.
- Reicosky D.C., Kemper W.D., Langdale G.W., Douglas Jr C.W. y Rasmussen P.E. (1995). Soil organic matter changes resulting from tillage and biomass production. *J. Soil Water Conservation* 50: 253-261.
- Robert M. (2001). Carbon Sequestration in Soils: Proposals for land management. 69 pp. AGLL, FAO, United Nations, Rome. Report N° 96.
- Santos B.M., Dusky J.A., Stall W.M. and Gilreath J.P. (2004) Influence of common lambsquarter (*Chenopodium album*) densities and phosphorous fertilization on lettuce. *Crop Prot.* 23: 173-176.
- Weston L.A. (1996). Utilization of allelopathy for weed management in agroecosystems. *Agron. J.*, 88: 860-866.
- Wink M. (1993) Production and Application of Phytochemicals from an Agricultural Perspective en *Phytochemistry and Agriculture. Proceedings of the Phytochemical Society of Europe*, pág. 171-212.

MACRO- E MICRONUTRIENTES EM ESPÉCIES UTILIZADAS NA RECUPERAÇÃO DE SOLOS DEGRADADOS POR MINERAÇÃO NA FLORESTA AMAZÔNICA

R.M. Longo¹, A.I. Ribeiro², W.J. Melo³, G.M.P. Melo²

¹Pesquisadora UNESP/Jaboticabal, Via de acesso Prof. Paulo Donato Castellane, Km 5, Jaboticabal/SP e-mail:rmlongo@uol.com.br; ² Doutorando FEAGRI/UNICAMP e-mail: admilson@agr.unicamp.br; ³ Prof. Dr. UNESP/Jaboticabal, Via de acesso Prof. Paulo Donato Castellane, Km 5, Jaboticabal/SP e-mail: wjmelo@fcav.unesp.br

Abstract

O conhecimento dos processos biológicos em solos que de alguma forma foram degradados e estão sendo postos em recuperação tem se mostrado de grande importância para inferir sobre o grau de maturidade, perturbação ou recuperação a que tais sistemas estão sujeitos, além da influência direta na produtividade desses sistemas uma vez que é indispensável à ciclagem de nutrientes. O presente trabalho utiliza-se da análise do material vegetal para verificar a influência do plantio sucessivo de leguminosas em um solo minerado em processo de recuperação. Este trabalho faz parte do programa de monitoramento das áreas em recuperação pela CESBRA S/A, implantado a partir de 1999 e em parceria com universidades. Foram avaliados os teores de N, P, K, S, matéria seca, Cu, Fé, Mn, Zn, Ca e Mg em uma área de piso de lavra após 1, 2 e 3 e de uma área de deposição de rejeito após um ano de plantio de um coquetel de leguminosas: feijão guandu, mucuná preta e crotalária juncea, comparado com o solo de mata e com áreas sem plantio. Em relação a absorção dos nutrientes e a produção de matéria seca a adubação realizada, por ocasião do plantio de leguminosas, foi eficiente para suprir as necessidades dos vegetais, em alguns casos apresentando valores superiores aos encontrados na serrapilheira da mata (P, Ca, K e matéria seca).

Palavras-chaves: Adubação verde, recuperação de solos degradados.

Introdução

Modelos de recuperação de solos degradados devem basear-se em tecnologias que sejam capazes de melhorá-lo por meio do aporte de matéria orgânica com baixa relação C/N (Franco et al., 1992) permitindo o restabelecimento da vida no solo.

Independentemente da finalidade a que se propõe um programa de recuperação, as ações recuperadoras pressupõem o uso de medidas de proteção do solo, dentre as quais a formação de uma vegetação de cobertura tem sido imprescindível. Devido a grande dificuldade no estabelecimento da fase inicial deverão ser utilizadas espécies rústicas e agressivas o bastante para se estabelecerem nestes ambientes hostis e, preferencialmente, devem apresentar características que contribuam para o reequilíbrio e estabilização do ecossistema, propiciando a atuação dos mecanismos e dos processos naturais de colonização e integração da flora e fauna (Resende & Kondo, 2001).

As plantas leguminosas, devido à ampla diversidade de espécies, versatilidade de usos potenciais e ao seu papel na dinâmica dos ecossistemas, especialmente no tocante ao suprimento e ciclagem do nitrogênio (N), apresentam enorme potencial na reabilitação de áreas degradadas, razão pela qual vêm sendo sistematicamente inseridos em programas dessa natureza. Assim sendo, o presente trabalho teve por objetivo avaliar as alterações promovidas em solos/substratos degradados pela mineração de cassiterita após o plantio consecutivo de adubação verde (mucuná preta, crotalária e feijão guandu), analisando os teores de macro e micronutrientes no tecido vegetal.

Material e métodos

As amostras de solo e planta foram coletadas na Floresta Nacional (FLONA) do Jamari, administrada pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Minerais Renováveis – IBAMA, estando situada a 90 km da cidade de Porto Velho – RO, no município de Itapuã d'Oeste (coordenadas 20.481.273E e 8.999.033N). A FLONA apresenta uma área de aproximadamente 225.000 ha, das quais 90% estão cobertas por Floresta Tropical Aberta (RADAMBRASIL, 1978). Este trabalho faz parte do

programa de monitoramento das áreas em recuperação pela CESBRA S/A, implantado a partir de 1999 e em parceria com universidades.

As amostras foram retiradas em locais de deposição de rejeito e as áreas de piso de lavra pois ocupam a maior porcentagem das áreas degradadas, necessitando assim, de uma atenção bastante especial, podendo ser observadas nas figuras de 1 a 4.

Figura 1 – Piso de lavra sem plantio



Figura 2 – Área de deposição de rejeito sem plantio



Figura 3 – Piso de lavra com 1 ano de plantio de leguminosas



Figura 4 – Piso de lavra com 3 anos de plantio de leguminosas



Para este trabalho, depois de inúmeros ensaios em casa de vegetação e no campo, foram plantadas três espécies de leguminosas que apresentaram bom desenvolvimento e boa produção de matéria seca nestes sistemas degradados: *Crotalaria juncea* (crotalária), *Cajanus cajan* (Feijão guandu) e *Mucuna aterrima* (mucuná preta).

Estas espécies foram sendo plantadas juntas, na forma de um coquetel de sementes, sendo as principais características de cada uma apresentada a seguir (Wutke, 1993).

Antes do plantio foi realizada uma escarificação no piso de lavra, seguida da aplicação de 2 ton/ha de calcário dolomítico e posterior gradagem em ambas as situações. Para o plantio foram utilizados 450 Kg/ha de NPK 10-10-10 e 80Kg/ha de sementes de um coquetel das leguminosas. O experimento foi instalado em um delineamento inteiramente casualizado, contado com 7 tratamentos e 4 repetições. Os tratamentos foram assim designados: T1 = piso de lavra com plantio de um ano; T2 = piso de lavra com plantio de dois anos; T3 = piso de lavra com plantio de três anos; T4 = rejeito com plantio de um ano; T5 = solo de mata; T6 = piso de lavra sem plantio e T7 = rejeito sem plantio. Na área de deposição de rejeito houve apenas um plantio.

As amostras de solo foram coletadas com o auxílio de um trado, na área denominada de Serra da Onça, localizada nas coordenadas UTM zona 20 496.721E e 8.987.202N. As amostras foram coletadas superficialmente na camada de 0-20 cm, em cada situação descrita foram coletadas 4 amostras.

As amostras para a análise biológica foram acondicionadas em gelo até o momento das análises. As análises de solo foram realizadas no Departamento de Tecnologia da UNESP, campus de Jaboticabal.

Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância ($P < 0,05$) e, nos casos em que o teste F se mostrou significativo, aplicou-se o teste Tukey para a comparação das médias (Banzatto & Kronka, 1992).

Resultado e discussão

Os resultados apresentados nas Tabelas 1 e 2 são referentes às análises de plantas coletadas nas áreas de plantio T1 a T4 e na serrapilheira da mata (T5).

Os maiores valores de matéria seca (Tabela 3) foram obtidos nessa ordem: piso de lavra com plantio de 3 anos, piso de lavra com plantio de 2 anos e na serrapilheira sendo que esses valores não diferiram significativamente entre si.

Em relação ao nitrogênio os maiores valores foram encontrados nas amostras coletadas no piso de lavra com 3 anos de plantio (T3) ($19,84 \text{ mg.g}^{-1} \text{ ms}$) seguido pelo rejeito com plantio de 1 ano (T4) e mata (T5), sendo que esses tratamentos não diferiram entre si. Os teores de fósforo apresentaram-se mais elevados nos tratamentos T3 e T4 ($1,25$ e $1,14 \text{ mg.g}^{-1} \text{ ms}$, respectivamente) apresentando-se significativamente superior aos demais inclusive quando comparados ao solo de mata efeito esse, provavelmente provocado pela própria adubação a qual as leguminosas foram submetidas por ocasião do plantio. Os teores de K também apresentaram-se mais elevados nos tratamentos T4 e T3 ($5,88$ e $4,75 \text{ mg.g}^{-1} \text{ ms}$, respectivamente) sendo superiores aos valores encontrados no material coletado na mata (serrapilheira, comportamento similar também foi observado para o Ca. Os teores de magnésio e enxofre não diferiram entre si.

Em relação aos teores de micronutrientes (Tabela 4) os valores mais elevados de cobre e ferro foram encontrados na serrapilheira, os teores de zinco praticamente não diferiram entres os tratamentos e os teores de manganês apresentaram-se superiores aos valores encontrados na serrapilheira.

De maneira geral, podemos observar que em relação a absorção dos nutrientes e a produção de matéria seca a adubação realizada, por ocasião do plantio de leguminosas, foi eficiente para suprir as necessidades dos vegetais, em alguns casos apresentando valores superiores aos encontrados na serrapilheira da mata (P, Ca, K e matéria seca).

Tabela 1 – Nitrogênio, fósforo, enxofre, potássio e matéria seca em solo minerado após plantio de leguminosas.

Tratamento	Nitrogênio	Fósforo	Enxofre	Potássio	Matéria seca
		----- $\text{mg.g}^{-1} \text{ ms}$ -----			Kg ms/ha
T1	7,87 ^A	0,38 ^A	1,10 ^A	4,25 ^{AB}	4443,0 ^A
T2	10,46 ^A	0,32 ^A	1,38 ^A	3,44 ^A	8337,0 ^B ^C
T3	19,84 ^B	1,25 ^B	1,37 ^A	4,75 ^B ^C	10226,25 ^C
T4	18,79 ^B	1,11 ^B	1,29 ^A	5,88 ^C	5511,0 ^{AB}
T5	15,50 ^B	0,43 ^A	1,33 ^A	0,66 ^D	6720,25 ^{ABC}
Desvio padrão	2,22	0,11	0,21	0,53	1638,61
C.V. (%)	15,34	16,05	16,42	13,87	23,25

T1 = piso de lavra com plantio de um ano; T2 = piso de lavra com plantio de dois anos; T3 = piso de lavra com plantio de três anos; T4 = rejeito com plantio de um ano; T5 = solo de mata. Na área de deposição de rejeito houve apenas um plantio. Média seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem significativamente entre si pelo teste Tuckey à 5%.

Tabela 2 – Cobre, ferro, manganês, zinco, cálcio e magnésio em solo minerado após plantio de leguminosas.

Tratamento	Cobre	Ferro	Manganês	Zinco	Cálcio	Magnésio
			----- mg/kg -----			
T1	3,94 ^A	494,68 ^A	15,31 ^A	15,31 ^A	7,72 ^A	1,97 ^A
T2	3,18 ^A	550,34 ^{AC}	26,45 ^{BC}	26,45 ^B	8,33 ^A	2,14 ^A
T3	2,84 ^A	547,52 ^{AC}	19,70 ^C	19,70 ^{AB}	10,33 ^B	2,51 ^A
T4	4,31 ^A	103,93 ^B	20,93 ^{AB}	20,93 ^{AB}	7,86 ^A	2,33 ^A
T5	7,91 ^B	615,9 ^{3C}	24,29 ^D	24,25 ^{AB}	4,80 ^C	2,51 ^A
Desvio padrão	0,82	46,52	4,53	4,53	0,91	0,35
C.V. (%)	19,42	10,06	21,23	21,23	11,63	15,62

T1 = piso de lavra com plantio de um ano; T2 = piso de lavra com plantio de dois anos; T3 = piso de lavra com plantio de três anos; T4 = rejeito com plantio de um ano; T5 = solo de mata. Na área de deposição de rejeito houve apenas um plantio. Média seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem significativamente entre si pelo teste Tuckey a 5%.

Conclusões

A absorção dos nutrientes e a produção de matéria seca a adubação realizada, por ocasião do plantio de leguminosas, foi eficiente para suprir as necessidades dos vegetais, em alguns casos apresentando valores superiores aos encontrados na serrapilhira da mata (P, Ca, K e matéria seca).

Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), a Brascan Recuperação Ambiental e ao Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Minerais Renováveis (IBAMA).

Bibliografia

- Banzatto, D.A., Kronka, S.N. 1992. Experimentação agrícola. 2.ed. Jaboticabal: Funep, 247 pp.
- Franco, A.A., Campelo, E.F.C., Dias, L.E., Faria, S.M. de. 1992. Revegetação de solos degradados: Seropédica, Brasília, EMBRAPA-CNPBS, 8 pp. (EMBRAPA-CNPBS). Comunicado Técnico, 9.
- Radambrasil. 1978. Folha SC-20. Porto Velho. Rio de Janeiro: Departamento Nacional de Produção Mineral, 661 pp. Levantamento de Recursos Naturais, 16, Brasil.
- Resende, A.V., Kondo, M.K. 2001. Leguminosas e recuperação de áreas degradadas. Informe Agropecuário 22 (210): 46-56.
- Wutke, E.B. 1993. Adubação verde: manejo da fitomassa e espécies utilizadas no Estado de São Paulo. In: I Curso sobre adubação verde no Instituto Agrônomo de Campinas. Campinas: IAC/Instituto Agrônomo. Pp.17-29.

IMPACTO DE LA FERTILIZACIÓN ORGÁNICA SOBRE INDICADORES DE CALIDAD DE SUELOS EN GRANJAS AGROFORESTALES LOCALIZADAS EN EL AMAZONAS VENEZOLANO

López-Hernández, D., López, A.Y., Hernández-Valencia, I, Ojeda, A y Hernández, C.

Universidad Central de Venezuela. Instituto de Zoología Tropical. Laboratorio de Estudios Ambientales, Apdo 47058, Caracas 1041A, Venezuela.

Abstract

The savannas located around Puerto Ayacucho, Amazonas State, Venezuela present sandy Ultisols and Entisols developed under a high rate of weathering. Consequently, those soils are characterized by a low natural fertility and concomitantly low contents in total C, N and P. Therefore, any intensive agricultural development in those savannas should be limited to the use of generous amounts of fertilizers (N and P). Criollo farmers have, however established long-term Production Systems (PS) in the zone by using organic manure to increase fertility and improve soil structure. This contribution evaluated the impact of long-term organic amendment practices on chosen soil quality indicators in three savanna sites near to Puerto Ayacucho, Amazonas State, Venezuela. The use of organic waste as alternative soil fertility amendments have resulted in increased organic matter and biological activities in soils. Concentrations of carbon, nitrogen, phosphorus, potassium, calcium, and magnesium were greater in soils with incorporated manure. Physical properties measured were also improved. Results corroborated existing information for temperate soils on the role of microbial biomasses (C and N), N-mineralisation and associated enzymatic activities (urease) in the proper functioning of the soil, an increment in all those parameters were obtained after long-term organic fertilization. Indicators measured in this research were chosen to help to interpret organic management impacts on soil functions associated with sustaining biological productivity. Moreover, some of the indicators were associated with maintenance of environmental quality as reflected in the results from subterranean waters.

Palabras claves : calidad de suelo, Amazonas, granjas orgánicas, biomasa microbiana

INTRODUCCIÓN

La franja de sabana que se extiende al norte y sur de Puerto Ayacucho, estado Amazonas, Venezuela está representada principalmente por Ultisoles y entisoles arenosos caracterizados por su baja fertilidad natural y bajos contenidos de los elementos biógenos (C, N y P) producto de las altas tasas de meteorización en que se han desarrollado (Nazon y López-Hernández, 1981; García, 1994); en consecuencia el uso intensivo para actividades agrícolas de estas sabanas está supeditado, a la utilización de dosis generosas de fertilizantes inorgánicos particularmente de N y P (López-Hernández y Ojeda 1996). Algunos agricultores criollos han implementado en esas sabanas sistemas de producción (SP) en que se emplean aportes orgánicos como práctica para el mejoramiento de la fertilidad y la estructura del suelo. El contenido de arena de los suelos es muy alto (Hernández-Valencia et al. 1999, Araujo y López-Hernández 1999), de manera tal que además de la escasa fertilidad natural existen serios problemas de déficit hídrico para los cultivos en la época de sequía. La literatura agronómica es muy abundante en estudios realizados sobre los efectos de las enmiendas orgánicas en la fertilidad y la producción de materia orgánica en suelos, tanto de regiones templadas, como tropicales. Recientemente, el enfoque en investigación sobre el efecto de la aplicación de abonos orgánicos se ha dirigido hacia sus efectos sobre propiedades o indicadores físicos, químicos y biológicos (Liebig y Doran, 1999, Bulluck et al., 2002, Schloter, 2003). Ya que en el subsistema suelo, los componentes biológicos (actividades biológicas y bioquímicas) responden más rápido al cambio de condiciones ambientales y de manejo que las propiedades físicas y químicas, las primeras pueden ser utilizadas como indicadores sensitivos de la calidad del suelo (Šimek et al., 1999).

Una evaluación de los cambios en las propiedades físicas, químicas y bioquímicas en sistemas de producción ubicados en el ecotono sabana-bosque del Amazonas que involucre el manejo de enmiendas orgánicas por períodos largos no han sido realizada, no obstante que estudios de esa naturaleza son abundantes en agrosistemas de regiones templadas, por lo que el objetivo de esta contribución es evaluar

el impacto de fertilización orgánica prolongada en indicadores escogidos de calidad del suelo en sabanas cerca de Puerto Ayacucho, estado Amazonas, Venezuela.

MATERIALES Y MÉTODOS

Área de Estudio. Los sistemas de producción (SP) estudiados están localizados en las inmediaciones de Puerto Ayacucho (estado Amazonas) a 5° 47' Norte y 67 ° 30' Oeste a una altitud de 80 msnm, con precipitación y temperatura promedio anual de 2.338 mm y 26,5 °C, respectivamente. Los suelos de la zona corresponden según la clasificación del USDA (2003), a entisoles (grupo de los Typic Ustipsamments, con alta proporción de arena (> 90% hasta 1 m de profundidad) y Ultisoles de estructura ligera, granular débil que permite una gran permeabilidad a través del perfil, con pH ácido, bajo contenido de bases intercambiables, bajos porcentajes de materia orgánica y fósforo disponible.

Sistemas de Producción. Para el estudio se seleccionaron tres sistemas de producción con fertilización orgánica, en contraste con un sistema de producción con fertilización inorgánica (SPI). Los sistemas orgánicos corresponden a dos granjas fertilizadas durante más de 30 años, la una con gallinaza (SPG) y la otra con compost (SPC), mientras que el otro sitio correspondía a un potrero o Majada fertilizado recientemente (>1 año) con estiércol vacuno (SPM). La tabla 1 resume la información sobre: la superficie cultivada, el tipo de plantación, el aporte como fertilizante (orgánico e inorgánico), y el tiempo de incorporación del fertilizante en cada SP.

Sistema	Tipo de Plantación	Superficie	Tipo de abono	Tiempo de adición	Dosis de abono
SPM	Cultivos anuales	<2,0 ha	Estiércol vacuno	1 año	> 5,0 Mg ha ⁻¹
SPG	Agroforestal	5 ha	Gallinaza	30 años	< 2,0 Mg ha ⁻¹
SPC	Agroforestal	5 ha	Compost	30 años	< 2,0 Mg ha ⁻¹
SPI	Cultivos anuales	<1,0 ha	NPK	2 años	1,0 Mg ha ⁻¹ Roca fosfórica, 0.3Mg ha ⁻¹ NPK

Tabla 1. Descripción del manejo de los sitios fertilizados

Muestreo de Suelos

En cada sistema de producción y su control (sabana sin tratamiento) se tomaron tres muestras compuestas de suelo al azar entre 0 - 10 cm de profundidad. Las muestras fueron divididas en dos porciones: una llevada al laboratorio, secada al aire y pasada por un tamiz de 2 mm de apertura a fin de realizar determinaciones químicas, la otra parte se refrigeró (4°C) para las estimaciones de biomasa microbiana y actividades enzimáticas.

Análisis Físicos y Químicos. Por triplicado se determinó en las diferentes muestras de suelo: pH en solución en una relación 1:5 (Allen y col. 1974), materia orgánica por el método de Walkley y Black, nitrógeno total a través del método del Kjeldahl, propuesto por Allen et al. (1974). El fósforo disponible fue extraído con el método del bicarbonato (Olsen y Sommers, 1982). Los análisis físicos realizados fueron textura por el método del hidrómetro (Anderson e Ingram, 1989), densidad aparente empleando el método de excavación en el campo y porcentaje de humedad mediante el método gravimétrico.

C, N y P microbiano. Muestras de 15 g de suelo intacto fueron utilizadas para determinar N y C en la biomasa microbiana. El N microbiano (N-BM) fue determinado por el método de fumigación-extracción con cloroformo libre de alcohol (Sparling y West 1988). Igualmente, el C (MB-C) fue determinado por el método de fumigación-extracción (Vance et al., 1987) El fósforo microbiano (P-BM) fue determinado con el método de fumigación-extracción con cloroformo de acuerdo con Hedley et al. (1982).

Actividades enzimáticas. Las actividades fosfatásica (AF) y ureásica (AU) fueron determinadas colorimétricamente de acuerdo con Tabatabai y Bremner 1969 y 1972, respectivamente. Se realizaron comparaciones de media con una prueba de t de Student (nivel de probabilidad de 0,05) de los contenidos de los elementos biógenos con respecto a su control.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como ha sido anteriormente reseñado, estos suelos arenosos presentan en su condición natural (controles, no tratados) niveles muy bajos de carbono orgánico. En la Tabla 2 se observa que estos valores oscilan entre 5500-8850 $\mu\text{g/g}$, información que no difiere de los escasos niveles de C total que se encuentran en sabanas similares en composición florística en el norte del Orinoco, y que sin duda está altamente influenciado por la escasa productividad primaria reportada para las sabanas de la zona que han sido señaladas como una de las menos productivas del mundo (Guinand y Sánchez, 1979). Los niveles de C orgánico incrementan por efecto de la adición del abono orgánico, de manera notable en el caso de SPM, en donde los niveles aumentan 8 veces por encima del control, mientras que en el caso del sistema abonado con SPG y SPC el incremento es solo dos veces superior. Dos razones apoyan los altos niveles de C en SPM respecto a los otros sistemas, por un lado los niveles de adición de estiércol de ganado es mayor en el sistema confinado de la Majada ($< 5\text{t ha}^{-1}$, Tabla 1) que en los otros sistemas donde se ha aplicado el estiércol de manera localizada, pero también en SPM no ha ocurrido un proceso de mineralización (descomposición) acentuado, ya que el abono es de reciente deposición, no así en los sistema SPG (gallinaza) y del compost-SPC en donde los tiempos de incorporación de los abonos han sido mayores (Tabla 1).

Tabla 2. Indicadores físicos, químicos, bioquímicos y actividades enzimáticas en suelos de sabanas sometidos a fertilización (orgánicas e inorgánica). Valores entre tratamiento y respectivo control seguido de diferentes letras denota que hay diferencias significativas.

Sistema de Producción	SPM		SPG		SPC		SPI	
	Control	Tratam	Control	Tratam	Control	Tratam	Control	Tratam
pH	5,32a	5,62b	5,80a	6,32b	5,43a	5,85b	5,29 ^a	5,75b
Humedad (%)	6,44	9,75	7,99	8,98	6,44	12,97	8,61	8,84
% Incremento respecto al control		34		11		50		3
Densidad Aparente (g/cm^3)	1,76	1,46	1,66	1,54	1,76	1,47	1,50	1,48
Carbono Total ($\mu\text{g/g}$)	5500a	43600b	7200a	16550b	8850a	14450b	6200a	4300b
Fósforo Total ($\mu\text{g/g}$)	192a	851b	179a	1194b	214a	500b	149a	134 ^a
P disponible ($\mu\text{g/g}$)	0,53a	113b	0,62a	96b	0,62a	20b	0,23 ^a	0,33 ^a
C-BM ($\mu\text{g/g}$)	98 a	122 a	54 a	153 b	54 a	106 b	10 a	74 a
N-BM ($\mu\text{g/g}$)	7,5 a	58,6 b	11,9 a	19 a	11,9 a	22,1 a	31,1 a	20,0 a
P-BM ($\mu\text{g/g}$)	0,2 a	-5,3 b	0,2 a	-1,1 b	0,2 a	-2,0 b	0,5 a	-0,1 b
AF ($\mu\text{g/g}$)	10,4 a	37 b	10,7 a	27,9 b	10,7 a	46,6 b	3,2 a	9,9 b
AU ($\mu\text{g/g}$)	39,0 a	69,7 b	9,0 a	4,02 a	9,0 a	12,1 a	31,8 a	46,2 a

El incremento en materia orgánica (MO) tiene efectos notables sobre la capacidad de retención de humedad (CRH) de los suelos, el mismo es más notorio en el suelo abonado con compost en donde ocurre un incremento en un 50% de la CRA, con valores intermedios para la Majada (34% incremento de CRH respecto al control) y más bajos para el suelo abonado con gallinaza (SPG) (11% de CRH respecto al control). Investigaciones realizadas sobre cambios en el contenido de humedad en suelos arenosos, inducidos por la adición de varios estiércoles de animales (caballo, ganado y aves de corral) indican que la capacidad de retención de agua en estos suelos se incrementa en proporción a la cantidad y calidad del estiércol mezclado. Hafez (1974) señala que los componentes fibrosos contenidos en el excremento del ganado de carne y de caballo mejoran notablemente el flujo de agua a través del suelo, mientras que para las aves de corral el efecto del estiércol es escaso o no hay respuesta. Thiarks, et al. (1974) acotan que los materiales fibrosos dentro del estiércol juegan un rol importante en la modificación de las propiedades físicas del suelo. Así mismo, Schtønning, et al. (1994), en sus ensayos con excretas de ganado, fertilizantes químicos y suelos no tratados, encuentran un aumento en el contenido de agua en el suelo. En SAI, al contrario, hubo una pequeña disminución en los niveles de MO del suelo, muy posiblemente asociada al efecto de la labranza convencional (pase de rastra).

La adición de abonos orgánicos incrementó los niveles de carbono microbiano en relación con el suelo control (Tabla 3), sin embargo, en forma general el incremento en C-BM no fue tan acentuado como el observado para el C total, el cual resultó en varias magnitudes superior (2-8 veces). El cambio más acentuado en C-BM se observó en el sistema SPG. Los valores más bajos se encuentran en el sistema con fertilización inorgánica y ello parece estar asociado: al manejo del suelo (pase de rastra), a condiciones ambientales menos favorables (menor CRH) y valores de pH más ácidos.

Los niveles de N total igualmente incrementan en todos los sistemas orgánicos (Tabla 2), los valores mayores se registraron para los sistemas Majada (SPM) y compost (SPC), mientras que en el sistema abonado con gallinaza el incremento fue de menor importancia. La actividad ureásica y del N microbiano se vieron muy afectados por la incorporación de las enmiendas orgánicas; notable es el incremento de la AU y del N-BM en la Majada, en donde la deposición de orina animal incrementa de forma sustancial los valores de AU, tanto el N total como la actividad ureásica decrecen con los años de deposición de las excretas (envejecimiento, datos no presentados). El sistema bajo fertilización inorgánica no presentó cambios sustanciales en N total y microbiano respecto al control.

En relación con los niveles de P total y disponibles la situación nutricional es muy peculiar, en los sistemas gallinaza y Majada ocurre un incremento notable de los niveles de P total que se ve reflejado en el Pi disponible, mientras que en el sistema abonado con compost los niveles de Pi tanto totales como disponibles son muchos más bajos que los registrados en los otros dos sistemas orgánicos. Los valores de P microbiano medidos como Pi fueron negativos para todos los sistemas orgánicos estudiados, al igual que el sistema tratado con agricultura convencional (Tabla 4), Potter et al. (1991) presentaron información similar, siendo este resultado bastante común en la literatura para el caso de los suelos tropicales con altas capacidades de adsorción de P.

Cuando se analiza el sistema SAI la situación tiende a revertirse con una tendencia a disminuir los ya escasos niveles de C, N y P como consecuencia de las prácticas de manejo y la implantación del cultivo (Tabla 2).

En estos sistemas orgánicos la fertilización prolongada, aunque en relativamente bajas concentraciones ha permitido la implantación de sistemas agroforestales con efectos notables en el microclima del suelo (temperatura, contenido de humedad), lo que ha inducido un incremento notable de la pedofauna local (Araujo y López-Hernández, 1999; López-Hernández et al. 2004). El incremento de estos parámetros muy ligados a indicadores de sostenibilidad, sin duda está en concordancia con la utilización moderada de enmiendas orgánicas (bajos insumos) y con sus respectivos contenidos en elementos biogénos.

CONCLUSIÓN

La adición de enmiendas orgánicas a estos suelos de sabana tiene un efecto notable en elevar los niveles totales de los elementos biogénicos (C, N, P), los cuales están muy relacionados con la calidad del material utilizado y su grado de madurez. En estos sistemas orgánicos la fertilización prolongada,

aunque en relativamente bajas concentraciones, de gallinaza y compost ha permitido la implantación de sistemas agroforestales con efectos notables en el microclima del suelo (temperatura, contenido de humedad), lo que ha inducido un incremento notable de la pedofauna local. El incremento de estos parámetros (biológicos, químicos, bioquímicos, al igual que las biomásas microbianas) muy ligados a indicadores de sostenibilidad, sin duda está en concordancia con la utilización de enmiendas moderadas de abonos orgánicos y de sus respectivos contenidos en elementos biógenos.

BIBLIOGRAFÍA

- Anderson, J. y J. Ingram. 1989. Tropical soil biology and fertility: A Handbook of Methods. CAB International, Wallingford, U.K. pp 139 - 150.
- Allen, S. H, Grimshaw. J. Parkinson, J. y C Quarmby. 1974. Chemical analysis of ecological materials. Black Well. Scien. Publi. London. pp. 565.
- Araujo, Y. y D. López-Hernández. 1999. Earthworm populations in a savanna agroforestry system of Venezuelan Amazonia. *Biol. Fert. Soils* 29:413-418.
- Bulluck, L.R., M. Brosius, G. K. Evanylo y J. B. Ristaino. 2002. Organic and synthetic fertility amendments influence soil microbial, physical and chemical properties on organic and conventional farms. *Applied Soil Ecology* 19: 147-160.
- García, P. 1994. Los Suelos del Estado Amazonas: sus Potencialidades Agrícolas. *Venezuelos*. 2:2: 59-66.
- Guinand, E. y P. Sánchez. 1979. Productividad primaria, fenología y composición florística de un tipo de sabana situada en el Territorio Federal Amazonas. Tesis de Grado U.C.V. pp. 173.
- Hafez, A.A R. 1974. Comparative changes in soil-physical properties induced by admixtures of manures from various domestic animals. *Soil Science* 118(1):53-59.
- Hedley, M.J., J. W. Stewart y B.S. Chauhan. 1982. Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46: 970-976.
- Hernández-Valencia, I., A.Y. López y D. López-Hernández. 1999. Cambios en los contenidos nutricionales en los suelos arenosos de sabanas del Amazonas bajo fertilización orgánica prolongada. *Ecotropicos*. 12: 9-14.
- Liebig, M.A. y J.W. Doran. 1999. Impact of organic production practices on soil quality indicators. *J. Environ. Qual.* 28: 1601- 1609.
- López-Hernández, D. y A. Ojeda 1996. Alternativas en el manejo agroecológico de los suelos de las sabanas del norte de suramérica. *Ecotropicos*. 9 (2): 99-115.
- López-Hernández, D., Y. Araujo, A.Y. López, I. Hernández-Valencia y C. Hernández. 2004. Changes in the soil properties and in earthworm populations as induced by organic long-term fertilization in venezuelan amazonia. *Soil Sci.* 169 (3): 188-194.
- Nazoa, S. y D. López-Hernández 1981. Contenido nutricional en sabanas de *Trachypogon* sp., cercanas a Puerto Ayacucho, Venezuela. *Acta Biol. Venez.* 11: 21-50.
- Olsen, S.R y L.E. Sommers. 1982. Phosphorus in: *Methods of Soil Analysis. Part.2. Chemical and microbiological properties.* Page A.L., R.H. Miller and D.R. Keeney (eds.) *Agronomy Series* 9. pp 403-430
- Potter, R.L., C.F Jordan., R.M. Guedes, G.J. Batmanian y V.G. Han. 1991. Assesment of phosphorus fractionation method for soils: problems for further investigation. *Agriculture Ecosystems and Environment* 34: 453 - 463.
- Schtønning, P., B.T. Christensen y B. Carstensen. 1994. Physical and chemical properties of a sandy loam receiving animal manure, mineral fertilizer or no fertilizer for 90 years. *European Journal of Soil Science.* 45(3):257-268.
- Schlöter, M., O. Dilly, y J.C. Munch. 2003. Indicators for evaluating soil quality. *Agric. Ecosys. Environ.* 98: 255-262.
- Šimek M, D.W. Hopkins, J. Kalčík, T. Pícek, H. Šantrůčková, J. Staňa y K. Trávník. 1999. Biological and chemical properties of arable soils affected by long-term organic and inorganic fertilizer applications. *Biol Fertl Soils* 29:300-308.

- Sparling G.P. y A.W. West 1988. Modifications to the fumigation –extraction technique to permit simultaneous extraction and estimation of soil microbial C and N. *Comm. in Soil Sci. Plant Anal.* 19(3):327-344
- Tabatabai, M.A. y J.M. Bremner. 1969. Use of p-nitrophenyl phosphate for assay of soil phosphatase activity. *Soil Biol. Biochem.* 1:301-307.
- Tabatabai M.A. y J.M. Bremner. 1972. Assay of urease activity in soils. *Soil Biol Biochem.* 4:479-487
- Thiarks, A.E, A.P. Mazurak y L. Chesmin. 1974. Physical and chemical properties of soil associated with heavy applications of manure from cattle feedlots. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 38:826-830.
- Vance, E.D., P.C. Brookes y D.S. Jenkinson. 1987. An extraction method for measuring soil microbial biomass C. *Soil. Biol. Biochem* 14: 703-707
- USDA. 2003. Keys to soil taxonomy. 9th Edition. Washington, D.C. USA. pp 305.

FÓSFORO, AMONIFICAÇÃO E NITRIFICAÇÃO APÓS LONGO TEMPO DE APLICAÇÕES CONSECUTIVAS DE CHORUME DE SUÍNOS EM SOLO CULTIVADO NO SUL DO BRASIL

¹Matos, M. A.; ²Andrade, D. S.; ²Colozzi-Filho, A.; ²Balota, E.L.; ³Lobo, I.

¹ Universidade Estadual de Londrina–UEL, Mestrado em Química dos Recursos Naturais Londrina-Paraná-Brasil. mariamatos@iapar.br

²Ph.D. Pesquisador, Instituto Agrônomo do Paraná-IAPAR, Microbiologia do Solo. Londrina-Paraná-Brasil. diva@iapar.br

³Dra Professora, Universidade Estadual de Londrina–UEL, Química. Londrina-Paraná-Brasil.

Phosphorus, ammonification, and nitrification after long-term of consecutive application of pig slurry on cropped soil in the South of Brazil

Abstract:

The use of swine residue as an organic source of nutrients has become an important practice in some regions of Paraná state in the south of Brazil. This study aimed to evaluate the effects of long-term swine slurry application on changes in P content, N inorganic ($N-NH_4^+$ + $N-NO_3^-$), ammonification rate and nitrification potential. Soil samples were collected from a field experiment, which was established in 1997 comparing rates (0; 30; 60; 90; and $120 m^3 ha^{-1} yr^{-1}$) of swine slurry applications on cropped clayey soil under conventional and no-tillage systems. Overall, because of eight years of consecutive slurry fertilization, it was observed increased on phosphorus and nitrification potential.

Key words: *Conventional tillage, inorganic nitrogen, N-nitrate, no-tillage, organic carbon, swine residue.*

INTRODUÇÃO

O Brasil está entre os maiores produtores mundiais de suínos e apresenta um grande potencial para sua expansão. Todavia, a intensificação desta atividade resulta na produção de uma grande quantidade de resíduos líquidos (chorume), aumentando os riscos de contaminação do ambiente. Uma alternativa economicamente viável de destinação deste chorume é sua distribuição em solos cultivados, devido ao seu alto conteúdo de fósforo, nitrogênio e outros nutrientes. O fósforo e o nitrogênio são macronutrientes essenciais as plantas, entretanto, dependendo da concentração, se destacam como contaminantes de águas superficiais e subterrâneas. O excesso de N e P leva a eutrofização dos recursos hídricos, afetando o desenvolvimento e a diversidade da vida aquática. O mau cheiro, problemas com insetos, diminuição do fluxo da água e desaparecimento de peixes estão entre os problemas mais frequentemente reportados como consequências negativas da eutrofização (Sims & Wolf, 1994).

A eutrofização de águas superficiais pode ser provocada pela contaminação por P em concentrações tão baixas como $30 \mu g L^{-1}$, ocasionado os “blooms” de algas (Hodgkinson et al., 2002). O potencial de contaminação do P depende de vários fatores como taxa de aplicação e a mobilidade de P disponível (Hountin et al., 2000), tipo de solo, presença de sistemas de drenagem e o período entre a aplicação dos resíduos de animais e o primeiro evento de drenagem também pode ser igualmente importante para a perda de P (Hodgkinson et al., 2002). Embora o P seja de baixa mobilidade em solos agriculturáveis, uma diminuição na capacidade de adsorção dos solos após adição de resíduos de animais, em taxas maiores do que as requeridas pelas plantas podem aumentar o potencial de lixiviação de fósforo solúvel (Hountin et al., 2000).

No solo, o N-orgânico através de processos microbianos oxidativos (amonificação e nitrificação), transforma-se em amônio e posteriormente em nitrato. Por isso o N inorgânico é predominantemente combinado na forma de $N-NH_4^+$ e $N-NO_3^-$, ao passo que, o $N-NO_2^-$, dificilmente encontra-se em quantidades detectáveis, principalmente, em solos cultivados (Keeney & Nelson, 1982). O amônio é um cátion que, dependendo de certas condições pode ser adsorvido aos colóides do solo, ao contrário do nitrato, que por ser um ânion fica mais na solução do solo, podendo ocorrer sua percolação pelo perfil. Portanto, o monitoramento de áreas com histórico de aplicações de chorume de suínos, avaliando alterações nas características químicas e microbiológicas do solo e da água, é de fundamental importância para evitar os riscos da contaminação dos recursos naturais. Neste contexto os objetivos

deste trabalho foram avaliar os efeitos da aplicação contínua do chorume de suínos nos teores e na distribuição vertical do fósforo, N inorgânico, taxa de amonificação e na nitrificação potencial no solo.

MATERIAL E MÉTODOS

Os estudos foram feitos em amostras de solo provenientes de um experimento de longa duração instalado em 1997, na Estação Experimental do Instituto Agronômico do Paraná – IAPAR, Palotina, PR; Brasil, localizada a uma altitude de 290 m, 24° 17' 02" S e 53° 50' 24" W, com clima subtropical úmido e o solo de textura argilosa é classificado como Latossolo Vermelho Distroférico. Foram avaliadas as doses 0, 30, 60, 90 e 120 m³ ha⁻¹ ano⁻¹ de chorume de suínos divididas em duas aplicações anuais, metade da dose antes dos plantios de verão e inverno, durante oito anos. O delineamento experimental foi em blocos casualizados com três repetições. As amostragens foram realizadas em setembro de 2005, durante o florescimento do nabo forrageiro (*Raphanus sativus*) na camada de 0 a 10 cm na área de plantio convencional (aração e 2 gradagens), e nas parcelas em sistema de semeadura direta em 3 camadas de 0-10 cm, 10-20 cm e 20-30 cm de profundidade. As amostras de solo foram passadas em peneira de malha 2 mm e armazenadas em geladeira na temperatura de aproximadamente 5°C até a realização das análises. O fósforo foi extraído pelo método Mehlich-1 (ácido sulfúrico e ácido clorídrico) segundo Nelson et al. (1953). A concentração do P foi determinada efetuando-se leitura no espectrofotômetro a 630 nm. Para analisar os teores de amônio e nitrato as amostras de 10g de solo foram extraídas com solução de cloreto de potássio 2 mol L⁻¹ e as concentrações de amônio e de nitrato foram determinadas utilizando-se metodologias descritas por Kempers & Zweers (1986), e por Myazawa et al. (1985), respectivamente. A taxa de amonificação e a nitrificação potencial foram determinadas conforme procedimentos descritos por Andrade et al. (1994). A amonificação foi avaliada em amostras de solo incubadas sob condições controladas de temperatura e umidade e os cálculos realizados a partir de resultados de N na forma de amônio e nitrato (NH₄⁺ e NO₃⁻) obtidos pela análise de solo conforme descrito anteriormente. A nitrificação potencial foi determinada em amostras de solo incubadas a 25°C com e adição de 125 µg de N (g de solo)⁻¹ e sem N (controle). Antes e após a incubação das amostras determinou-se a umidade, o teor de amônio e nitrato. A nitrificação potencial foi calculada pela diferença do teor do nitrato final e o nitrato inicial e os resultados foram expressos em µg de N-NO₃⁻ (g solo)⁻¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados deste trabalho referem-se ao oitavo ano de aplicação consecutiva de chorume, portanto os dados representam os efeitos acumulativos. Verificou-se que não ocorreram alterações significativas nas seguintes características do solo: N-NO₃⁻, N-NH₄⁺, C total, pH, Al³⁺, H⁺+Al³⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ e K⁺ em função da adição das diferentes quantidades de chorume de suínos nos dois sistemas de cultivos avaliados (Dados não apresentados).

Os dados da Tabela 1 apresentam os resultados das análises do tratamento sem aplicação de chorume (controle) e os dados médios das quatro doses de chorume (30, 60, 90 e 120 m³ ha⁻¹ ano⁻¹) no plantio convencional (0-10 cm) e na semeadura direta (0-10 cm, 10-20 cm e 20-30 cm).

Na camada 0-10 cm, tanto no solo sob plantio convencional quanto sob semeadura direta, a adição de chorume proporcionou valores médios superiores de carbono, acidez potencial, cálcio e magnésio e potássio. A quantidade de N-nitrato no solo sob plantio convencional, na camada de 0-10 cm foi maior com aplicação de chorume, entretanto, sob semeadura direta o N-nitrato não apresentou diferenças (Tabela 1).

Na profundidade de 20 a 30 cm do solo, sob sistema de semeadura direta, as características estudadas não foram influenciadas pela adição de chorume, com exceção do Ca²⁺, Mg²⁺ e K⁺ que apresentaram valores médios superiores pela adição de chorume. Analisando a distribuição do N-nitrato no perfil do solo verifica-se uma redução em média de 30% nas camadas de sub-superfície. O mesmo comportamento foi observado com Ca²⁺, Mg²⁺ e K⁺, devido ao processo de percolação do ânion nitrato nas camadas sub-superficiais no perfil do solo, ocorrer, também, o arraste de cátions para manter a neutralidade da solução do solo (Tabela 1).

Na tabela 2, observa-se o teor de P, taxa de amonificação e nitrificação potencial no solo sob sistema convencional.

Verificou-se que os teores de fósforo variaram entre 14,63 a 32,43 mg dm⁻³ conforme as doses crescentes adicionadas, porém não diferindo significativamente entre os tratamentos. As taxas de amonificação ($\mu\text{g N-NH}_4^+$ g solo⁻¹ dia⁻¹), medida em amostras de solo incubadas em condições controladas, não apresentaram alterações em função das doses de chorume. Por outro lado, a adição de 120 m³ ha⁻¹ ano⁻¹ contribuiu para aumentar significativamente (P<0,05) a nitrificação potencial no solo sob sistema convencional, não apresentando diferenças significativas entre as demais doses.

Os dados da distribuição dos teores de P, N-NH₄⁺, (taxa de amonificação) e N-NO₃⁻ (nitrificação potencial) no perfil do solo sob semeadura direta, são apresentados na Tabela 3.

Tabela 1. Características químicas das amostras de solo com e cultivado com nabo forrageiro em pleno florescimento. Para o tratamento sem chorume, os valores representam médias de três repetições. Para o tratamento com chorume, os valores representam médias de 12 valores de quatro doses (30, 60, 90 e 120 m³ ha⁻¹ ano⁻¹) com três repetições, aplicadas durante 8 anos. Palotina, PR, Brasil.

Prof./ Chorume	N-NO ₃ ⁻ ---- $\mu\text{g g}^{-1}$ ----	N-NH ₄ ⁺ kg m ⁻³	C	pH	Al ³⁺	H ⁺ +Al ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺
					-----cmol _c kg ⁻¹ -----				
Sistema de Plantio Convencional									
0-10 cm									
Sem	7,23	30,19	12,69	4,97	0,01	4,51	4,60	1,53	0,93
Com	8,18	29,43	17,31	5,18	0,02	4,83	5,05	1,63	1,12
Sistema de Semeadura Direta									
0-10 cm									
Sem	9,40	30,99	22,19	4,97	0,04	4,85	4,85	1,92	0,88
Com	9,40	30,73	25,38	4,97	0,03	5,38	5,16	2,09	1,01
Sistema de Semeadura Direta									
10-20cm									
Sem	6,79	34,95	13,71	4,47	0,16	5,52	3,98	1,26	0,50
Com	6,39	31,07	14,64	4,72	0,12	5,83	4,51	1,63	0,80
Sistema de Semeadura Direta									
20-30 cm									
Sem	6,76	32,92	11,31	4,83	0,07	4,53	4,39	1,22	0,41
Com	6,80	32,22	11,45	5,11	0,06	4,52	4,68	1,52	0,66

pH medido em solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹. Extratores KCl 1,0 mol L⁻¹ e de CaAc₂ 0,5 mol L⁻¹ (pH 7,0) para as determinações do (Ca²⁺ e Mg²⁺) e para (H⁺+Al³⁺), respectivamente. Extrator Mehlich-1 para o K.

Tabela 2. Efeito da aplicação de chorume de suínos correspondendo às doses de 0, 30, 60, 90 e 120 m³ ha⁻¹ ano⁻¹, no teor de fósforo, na taxa de amonificação e nitrificação potencial do solo. Amostras de solo da camada de 0-10 cm, em pleno florescimento do nabo forrageiro cultivado em sistemas de plantio convencional 4 meses após a última e oito anos a primeira aplicação do chorume. Médias de 3 repetições. Palotina, PR, Brasil.

Doses chorume m ³ ha ⁻¹ ano ⁻¹	^a Fósforo -----g m ⁻³ -----	Amonificação - $\mu\text{g N-NH}_4^+$ g solo ⁻¹ dia ⁻¹ -	Nitrificação potencial -- $\mu\text{g N-NO}_3^-$ g solo ⁻¹ --
0	14,63	1,97	9,14 b
30	23,50	2,00	7,37 b
60	30,40	1,96	6,94 b
90	31,08	1,95	9,34 b
120	32,43	2,04	13,53 a
Cv (%)	33,98	6,00	13,50

^aExtrator Mehlich-1. Médias seguidas da mesma letra na coluna e dentro de cada característica não apresentam diferenças significativas ao nível de 5% de probabilidade do teste de Tukey.

Tabela 3. Teor de fósforo, taxa de amonificação e nitrificação potencial do solo cultivado em sistema de semeadura direta. Amostras de solo coletadas nas camadas de 0 a 10 cm, 0 a 20 cm e 0 a 30 cm, em pleno florescimento do nabo forrageiro e oito anos após a primeira aplicação do chorume. Médias de 3 repetições. Palotina, PR, Brasil.

Doses de chorume m ³ ha ⁻¹ ano	^a Fósforo g m ⁻³ g solo ⁻¹	Amonificação μg N-NH ₄ ⁺ 10 g solo ⁻¹ dia ⁻¹	Nitrificação potencial —μg N-NO ₃ ⁻ g solo ⁻¹ —
-----0-10cm-----			
0	30,80 b	2,20	8,56 b
30	64,47a	2,13	14,10a
60	68,37a	1,97	14,96a
90	75,03a	2,02	14,99a
120	81,20a	2,09	10,77 b
Cv (%)	17,58	6,98	9,27
-----10-20cm-----			
0	9,87 b	2,20	9,70
30	26,57ab	2,04	12,61
60	34,77a	1,82	9,52
90	34,17a	1,87	8,81
120	48,73a	2,00	7,05
CV (%)	28,62	3,08	29,61
-----20-30cm-----			
0	3,27 b	2,04	7,78
30	6,10ab	1,91	7,96
60	7,73ab	1,96	8,00
90	8,40ab	1,88	5,78
120	13,47a	2,12	9,40
CV (%)	38,27	5,11	40,10

^aExtrator Mehlich-1. Médias seguidas da mesma letra na coluna e dentro de cada característica não apresentam diferenças significativas ao nível de 5% de probabilidade do teste de Tukey.

Nas três camadas do solo, foram observados aumentos significativos com a adição crescente de chorume sobre os teores de fósforo. Maior acúmulo de fósforo (81,20 mg dm⁻³ g solo⁻¹) foi encontrado na camada de 0-10 cm e com a adição de 120 m³ ha⁻¹ ano⁻¹ e menores valores (3,27 mg dm⁻³ g solo⁻¹) no tratamento sem adição de chorume na profundidade de 20-30 cm (Tabela 3).

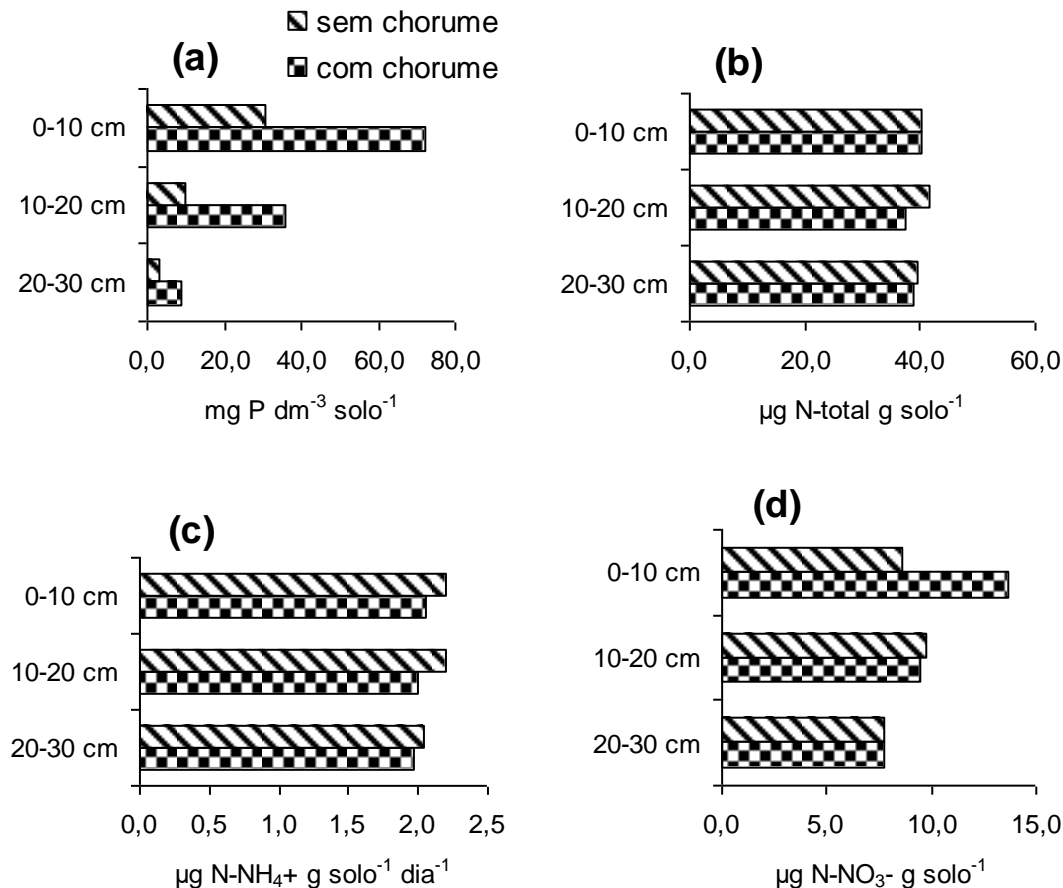
Quanto a amonificação, não foram detectadas diferenças significativas em relação as doses de chorume aplicadas nas três camadas estudadas, apresentando valores médios variando de 1,82 a 2,20 μg NH₄⁺ 10g solo⁻¹ dia⁻¹. Em relação a nitrificação potencial, em amostra de solo coletadas nas três camadas, os valores encontrados variaram entre 5,78 e 14,99 μg N-NO₃⁻-g solo⁻¹. Na profundidade de 0-10 cm, a nitrificação potencial foi similar no solo dos tratamentos sem chorume e com a adição de 120 m³ ha⁻¹ ano e, comparados com as demais doses apresentaram valores significativamente menores. No perfil do solo, nas profundidades de 10-20 e 20-30 cm não ocorreram alterações significativas na nitrificação, em função da aplicação do chorume (Tabela 3).

Os teores médios do fósforo, N inorgânico (amônio + nitrato), taxa de amonificação e nitrificação potencial nas camadas de 0-10 cm, 10-20 e 20-30 cm estão apresentados na Figura 1. Observa-se que a adição de chorume aumentou a concentração de P disponível, independente da profundidade no perfil do solo. Comparando os teores de fósforo disponível no perfil do solo, no tratamento com chorume, observaram-se decréscimos médios de 50% e 88% para as profundidades de 10-20 cm e 20-30 cm, respectivamente, em relação a camada superficial (0-10 cm). A alta quantidade de argila (> 80%) neste solo explica a baixa mobilidade do P disponível no perfil devido ao processo de fixação deste ânion às partículas de argila.

Para o N-total e a taxa de amonificação, não foram verificados efeitos entre os valores médios com e sem adição de chorume, não havendo variações no perfil do solo. A nitrificação potencial, na camada superficial de 0-10 cm, foi alterada pela adição de chorume. Nas camadas de 10-20 cm e 20-30

cm, não houve efeitos entre os tratamentos com e sem chorume, ocorrendo decréscimos da nitrificação potencial no perfil do solo (Figura 1).

Figura 1. Efeito da aplicação do chorume na distribuição no perfil do solo: (a) fósforo disponível (Mehlich-1), (b) N-total ($N-NH_4^+ + N-NO_3^-$); (c) taxa de amonificação e (d) nitrificação potencial. Para o tratamento sem chorume (controle) os valores são médias de três repetições e com chorume os valores são médias de 12 valores (doses de 30, 60, 90 e 120 $m^3 ha^{-1} ano^{-1}$). Solo cultivado com nabo forrageiro em semeadura direta, Palotina, PR, Brasil.



CONCLUSÃO

Após longo período de aplicações consecutivas no solo, de diferentes doses de chorume de suínos ocorreram:

1. Aumento nos teores de fósforo disponível e nitrificação potencial, sendo esses efeitos diferenciados de acordo com a dose de chorume aplicada, a profundidade no perfil do solo e com o sistema de cultivo. Maior acúmulo de fósforo foi encontrado na camada superficial (0-10 cm) e com a adição da maior dose (120 $m^3 ha^{-1} ano^{-1}$).
2. Aumento nos teores de carbono, acidez potencial, cálcio e magnésio e potássio, na camada superficial do solo, nos dois sistemas de plantio (convencional e direto).
3. Maiores quantidades de N-nitrato na camada superficial do solo sob plantio convencional. N-nitrato no perfil do solo apresentou uma redução em média de 30% nas camadas de sub-superfície.
4. Aumento de Ca^{+2} , Mg^{+2} e K^{+1} com adição de chorume, nas camadas de 20 a 30 cm do solo.

BIBLIOGRAFIA

- ANDRADE, D. S.; MIYAZAWA, M.; HAMAKAWA, P. J. Microrganismos amonificadores. In: **Manual de Métodos Empregados em Estudos de Microbiologia Agrícola**. EMBRAPA, Brasília, 1994, p. 355-359.
- HODGKINSON, R.A., CHAMBERS, B.J., WITHERS, P.J.A., CROSS, R. Phosphorus losses to surface waters following organic manure applications to a drained clay soil. **Agricultural Water Management**, 2002, p. 155-173.
- HOUNTIN, J.A., KARAM, A., COUILLARD, D., CESCAS, M.P. Use of a fractionation procedure to assess the potential for P movement in a soil profile after 14 years of liquid pig manure fertilization. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, 2000, v. 78, p. 77-84.
- KEENEY, D. R.; NELSON, D. W. Nitrogen - Inorganic forms. In: PAGE, A. L.; MILLER, R. H.; KEENEY, D., EDS. *Methods of Soil Analysis, Part 2, Chemical and Microbiological Properties*. 2nd ed. Madison: **American Society of Agronomy**, 1982, p.642-698.
- KEMPERS, A. J.; ZWEERS, A. Ammonium determination in soil extracts by the salicylate method. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, 1986, v. 17, p.715-723.
- MYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; BLOCK, M. F. M. Determinação espectrofotométrica de nitrato em extratos de solo sem redução química. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, 1985, v. 20, n. 1, p.129-133.
- NELSON, W. L.; MEHLICH, A.; WINTERS, E. The development, evaluation, and use of soil tests for phosphorus availability. **Agronomy**, 1953, v.4, p.153-188.
- SIMS, J.T. & WOLF, D.C. Poultry waste management: agriculture and environmental issues. **Advances in Agronomy**, 1994, v.52, p. 1-83

LIBERAÇÃO DE MICRONUTRIENTES DE UMA ESCÓRIA DE SIDERURGIA APLICADA EM UM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO

Renato de Mello Prado¹; William Natale² e Francisco Maximino Fernandes³

¹Professor Assistente Doutor, Departamento de Solos e Adubos, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias/Unesp, Via de Acesso Prof. Paulo Donato Castellane, s/nº, CEP 14870-000 Jaboticabal-SP. E-mail: rmprado@fcav.unesp.br; ²Professor Adjunto, Departamento de Solos e Adubos, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias/Unesp, Jaboticabal. (Bolsista do CNPq); ³Professor Adjunto, Departamento de Ciência do Solo e Engenharia Rural, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira/Unesp.

Micronutrients released from slag in Oxisol.

Abstract:

To participate on correction of soil acidity, slag is also a good source of micronutrients. With objective to evaluate slag application on oxisoil, a field experiment of slag application at the levels of 0; 3; 6.1; and 9.3 t ha⁻¹ was incorporated at the level of 0-20cm. The application of slag increased Fe, Mn, Cu, B and Zn. The slag corrects soil acidity.

Key words: steel metallurgy residue; pH; micronutrients.

Introdução

A região Sudeste do Brasil é o principal pólo siderúrgico do País, com produção significativa de escória de siderurgia, resíduo da fabricação do aço e ferro-gusa. Essa mesma região é, também, uma importante área agrícola do Brasil, com destaque para a cultura da cana-de-açúcar que, segundo a FAO (1999), atinge uma superfície cultivada de 5 milhões de hectares, com produção média de 70 t ha⁻¹.

As escórias de siderurgia apresentam, em geral, teores elevados de micronutrientes (Malavolta, 1994); entretanto, apesar de estarem disponíveis, são pouco comercializadas no mercado brasileiro (Quaggio, 2000). No Brasil, alguns trabalhos com cana-de-açúcar têm evidenciado respostas positivas (Prado & Fernandes, 2000). Cabe destacar, que dentre as principais culturas comerciais do Brasil, a cana-de-açúcar apresenta grande potencial para consumir parte significativa desses resíduos devido, principalmente, a vasta área cultivada, a tradição em reciclar resíduos e, a própria estrutura organizacional do setor sucroalcooleiro.

Os solos deficientes em micronutrientes são muito comuns no Brasil. Assim, quando a escória é utilizada visando a correção da acidez do solo há, ainda, como um benefício adicional, a liberação dos elementos nela contidos. Desse modo, haveria vantagem em relação ao calcário, uma vez que este produto não apresenta em sua composição, quantidades apreciáveis de micronutrientes.

Experimentos conduzidos em vasos mostram que o uso da escória de siderurgia, como corretivo de acidez do solo (até duas vezes a dose para elevar V = 70%), aumentou as concentrações de micronutrientes no solo (Amaral et al., 1994; Piau, 1995), podendo melhorar o desenvolvimento das culturas, especialmente da cana-de-açúcar (Orlando Filho et al., 1994).

Diante do exposto, o presente trabalho avaliou, em condições de campo, durante 24 meses, o efeito da aplicação da escória siderúrgica em solo cultivado com cana-de-açúcar, sobre a liberação de micronutrientes.

Material e Métodos

O experimento foi conduzido na área experimental da Agropecuária Nossa Senhora Aparecida, região da Alta Mogiana Paulista, no Município de Ituverava-SP, cujas coordenadas geográficas são 20°20' de latitude Sul, 47°47' de longitude W, com altitude de 651m. O solo da área é um Latossolo Vermelho-Amarelo, com as seguintes características químicas: matéria orgânica = 24 g dm⁻³; pH em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ (1:2,5) = 4,6; P-resina = 5 mg dm⁻³; K = 0,4; Ca = 8; Mg = 5; H+Al = 34 mmol_c dm⁻³

³; e V = 26%, determinados segundo o método descrito por Raij et al. (1987). Para os micronutrientes, a análise química do solo revelou: Fe = 13,1; Mn = 1,0; Cu = 0,4; Zn = 0,4 mg dm⁻³, extraídos com DTPA; B = 0,1 mg dm⁻³, extraído com água quente.

A escória de siderurgia utilizada era proveniente de uma indústria siderúrgica do município de Piracicaba (SP), com as seguintes características: Zn = 0,9; Mn = 24,7; Fe = 261,8 g kg⁻¹ analisada em extrato de DTPA; B = 0,3 g kg⁻¹ (água quente); Cu = 256 mg kg⁻¹, analisada em extrato de HCl 6M; CaO = 252 g kg⁻¹; MgO = 25 g kg⁻¹; PN = 51,4%; RE = 79,4%; e PRNT = 41%.

Os tratamentos foram constituídos por quatro doses da escória de siderurgia para elevar a saturação por bases a 50%, 75% e 100%, correspondendo, respectivamente, em equivalente de CaCO₃ a: zero (testemunha); 1,23; 2,52 e 3,80 t ha⁻¹, correspondendo a zero; 3,0; 6,1 e 9,3 toneladas de resíduo por hectare. O delineamento experimental foi em blocos casualizados com quatro repetições.

Durante o preparo do solo aplicou-se a escória de siderurgia, manualmente, sendo a metade da dose aplicada à lanço, em área total, antes da aração e a outra metade aplicada à lanço, em área total, depois da aração, mas antes da gradagem, objetivando incorporá-la na camada de 0-20 cm de profundidade. Posteriormente, realizou-se o plantio da cana-de-açúcar (var. SP 80-1842). Cada parcela foi constituída por seis linhas, espaçadas de 1,30 m e com 7,5 m de comprimento, totalizando 58,5 m² de área total, sendo as quatro linhas centrais como parcela útil, com 39,0 m² de área.

Como adubação básica de plantio (1^o ano) aplicou-se, em todos os tratamentos, 1.300 kg ha⁻¹ da fórmula 4-14-8. Em cobertura, foram utilizados 60 kg ha⁻¹ de N na forma de uréia e 60 kg ha⁻¹ de K₂O na forma de cloreto de potássio, 42 dias após o plantio. No 2^o ano, na cana-soca, foram aplicados 100 kg ha⁻¹ de N e 150 kg ha⁻¹ de K₂O, 30 dias após emergência dos brotos.

Realizou-se a colheita, como cana crua, da cana-planta 12 meses e da cana-soca 24 meses após a aplicação da escória de siderurgia. Nessa mesma época, foram retiradas nas entrelinhas da cultura 15 amostras simples de solo por parcela, para compor a amostra composta, utilizando-se trado tipo holandês, na camada de 0-20 cm de profundidade. As análises químicas dessas amostras, quanto aos micronutrientes (Fe, Mn, Cu e Zn) disponíveis, foram extraídas em solução DTPA 0,005 mol L⁻¹ pH 7,3, efetuadas conforme o método descrito por Lindsay & Norwell (1978), enquanto o B foi extraído pelo método da água quente.

Os resultados foram submetidos à análise de variância individual e conjunta e, ainda, à análise de regressão. Para a realização da análise de variância conjunta, foram selecionadas as variáveis cujos quadrados médios residuais não diferiram em mais de sete vezes de uma amostragem de solo para outra, conforme recomenda Pimentel-Gomes (1985). Quando o fator analisado era a dose da escória de siderurgia, utilizou-se o modelo polinomial até 2^o grau.

Resultados e Discussão

Em média, para as duas épocas de amostragem, aos 12 e 24 meses após a aplicação da escória siderúrgica, houve efeito do resíduo sobre a reação do solo, com aumento linear do valor pH ($Y=5,27+0,3149x$, $R^2=0,98^{**}$) e da saturação por bases ($Y=51,76+8,2298x$, $R^2=0,98^{**}$) na camada de 0-20 cm de profundidade. Esses resultados indicam que a escória utilizada mostrou-se eficiente como corretivo de acidez, o que pode ser justificado pelo seu poder de neutralização, devido a presença dos ânions silicatos, conforme relatado por Quaggio (2000).

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise de variância conjunta para épocas e doses de escória, sobre a concentração dos micronutrientes no solo. Pelos resultados, observa-se que não houve efeito da época de amostragem na disponibilidade dos elementos avaliados, com exceção do Mn, que sofreu decréscimo da primeira para a segunda amostragem (3,1 para 2,8 mg dm⁻³). A disponibilidade dos demais micronutrientes analisados não sofreu redução significativa com o tempo, sugerindo que a escória apresenta um efeito residual favorável, pelo menos até 24 meses após a aplicação. Esses resultados discordam daqueles apresentados por Amaral Sobrinho et al. (1997), que observaram redução do efeito residual de alguns micronutrientes da escória após 18 meses da aplicação. Esta diminuição na solubilidade dos metais pesados foi atribuída pelos autores à adsorção específica e/ou co-precipitação desses elementos com os óxidos de Fe e Mn do solo. Para as doses do resíduo, houve efeito significativo em todas as variáveis analisadas, enquanto a interação entre época de amostragem e doses de escória não foi significativa (Tabela 1). A ausência de interação sugere que as variações na disponibilidade dos micronutrientes, em função dos níveis de escória utilizados, foram proporcionais nas diferentes épocas

de amostragem. Não havendo interação, os resultados de disponibilidade de micronutrientes serão apresentados considerando-se a média das duas amostragens.

Observou-se que a disponibilidade de Fe teve um comportamento quadrático, com o ponto de máximo sendo atingido com a dose de 1,9 t ha⁻¹ (FIGURA 1a). No caso do Mn, houve um efeito quadrático, porém, a maior disponibilidade foi alcançada próxima da dose máxima da escória de siderurgia (FIGURA 1b). Esses resultados discordam de Carvalho (2000), que não observou alterações nos teores de Fe e Mn do solo com a aplicação da escória de siderurgia de aciária. No entanto, concordam com Piau (1991) que, utilizando uma escória de siderurgia de redução, nas doses de 0; 1; 2 e 4 t ha⁻¹ equivalentes em CaCO₃, observou aumentos na disponibilidade de Fe na primeira dose e, decréscimo quando utilizou as duas últimas doses. Para o Mn, o autor observou acréscimos acentuados com as doses empregadas. Amaral et al. (1994) observaram que a escória siderúrgica de alto forno liberou Fe, Mn e Zn em dois Latossolos.

Cabe salientar que as concentrações de Fe e Mn variaram, respectivamente, de 13,8 a 17,8 e de 1,1 a 4,2 mg dm⁻³, valores esses considerados altos para o Fe e baixo a médio para o Mn, de acordo com Raij et al. (1996).

Tabela 1. Análise de variância conjunta para os micronutrientes Fe, Mn, Zn, Cu e B de um Latossolo Vermelho-Amarelo, em duas épocas de amostragens, aos 12 e 24 meses após a aplicação da escória de siderurgia

Fonte de Variação	GL	Quadrado Médio				
		Fe	Mn	Zn	Cu	B
Época de amostragem (A)	1	2,940 ^{ns}	0,7813 *	0,050 ^{ns}	0,008 ^{ns}	0,001 ^{ns}
Dose de escória (D)	3	41,203**	15,089**	5,246**	0,298*	0,051**
A x D	3	1,174 ^{ns}	0,195 ^{ns}	0,005 ^{ns}	0,001 ^{ns}	0,001 ^{ns}
Resíduo	21	3,423	0,108	0,112	0,011	0,001
Média Geral		15,51	2,95	1,54	0,79	0,20
CV (%)		11,9	11,1	21,7	13,4	15,3

*Resultado significativo (P<0,05) pelo teste F. ** Resultado significativo (P<0,01) pelo teste F.

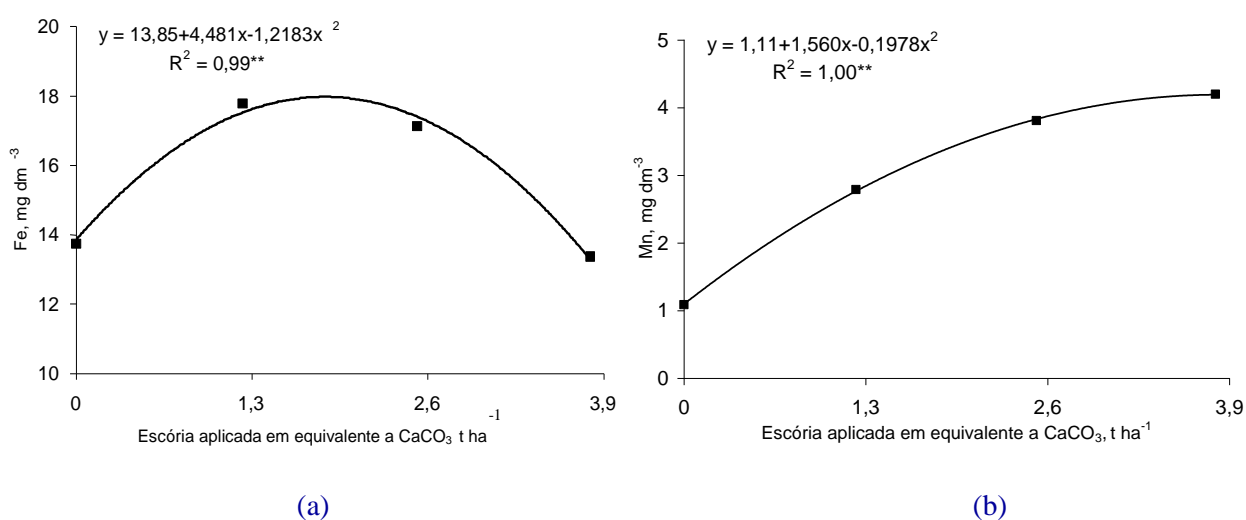


Figura 1. Efeito da aplicação de escória de siderurgia na disponibilidade dos micronutrientes Fe (a) e Mn (b) em um Latossolo Vermelho-Amarelo. (Média de duas épocas de amostragens e quatro repetições).

Pelos estudos de regressão observou-se efeito quadrático na disponibilidade de Cu (FIGURA 2a) e linear na disponibilidade de B (FIGURA 2b), com o aumento das doses da escória de siderurgia. Para o Cu, a maior disponibilidade ocorreu com a dose estimada em 2,1 t ha⁻¹. Esse incremento e posterior redução do Cu disponível também foi encontrado por Piau (1995), quando da aplicação de uma escória de siderurgia de aciaria nas doses de 0; 6,3 e 12,6 t ha⁻¹ em um Latossolo Vermelho-Amarelo. Como o efeito sobre o B foi linear, poderia haver resposta acima da dose máxima utilizada. Incrementos do B disponível também foram relatados por Carter et al. (1951), que compararam escória de siderurgia e calcário, observando incrementos médios nas concentrações do micronutriente no solo, quando da aplicação da escória. De acordo com a interpretação de Raij et al. (1996), a aplicação do resíduo siderúrgico aumentou a concentração de Cu no solo da classe média para a alta, uma vez que variou de 0,5 a 1,0 mg dm⁻³; para o B passou de baixa para média, variando de 0,1 a 0,3 mg dm⁻³.

A concentração de Zn disponível no solo sofreu efeito quadrático em função da escória aplicada, atingindo maior disponibilidade com a dose estimada em 2,6 t ha⁻¹ (Figura 3). Resultados semelhantes foram obtidos por outros autores (Piau, 1991; Piau, 1995; Carvalho, 2000).

O Zn disponível variou de 0,4 a 2,3 mg dm⁻³ e, de acordo com Raij et al. (1996), passou da classe baixa para a alta. Esse resultado é importante, uma vez que a maioria dos solos do Brasil Central é limitante nesse elemento (Lopes, 1975).

Observou-se, de maneira geral, que a aplicação da escória de siderurgia em área cultivada com cana-de-açúcar resultou em efeito quadrático na disponibilidade dos micronutrientes no solo. No entanto, Orlando Filho et al. (1994), trabalhando em área cultivada com a mesma cultura após a aplicação de calcário, observaram incrementos no valor pH e decréscimos lineares nas concentrações de Cu, Fe e Mn do solo, as quais atingiram níveis abaixo do valor crítico para a cana-de-açúcar.

A aplicação da escória de siderurgia aumentou de forma linear a produção de colmos da cana-planta e da cana-soca ($Y=76,84+3,3050x$, $R^2=0,62^*$).

Diante da resposta positiva da cana-de-açúcar, correlacionaram-se as concentrações dos micronutrientes no solo e a produção da cana-planta e da cana-soca, observando-se correlação significativa: Mn = 0,79**; Zn = 0,71**; Cu = 0,74** e B = 0,60**, com exceção do ferro (Fe = 0,18^{ns}). A falta de relação entre o Fe disponível e a produção de cana-de-açúcar era esperada, tendo em vista a alta concentração desse elemento no solo em estudo (Fe = 13,1 mg dm⁻³). Para os demais micronutrientes, porém, a aplicação da escória elevou suas concentrações no solo (Figuras 1, 2 e 3), influenciando positivamente na produção de colmos.

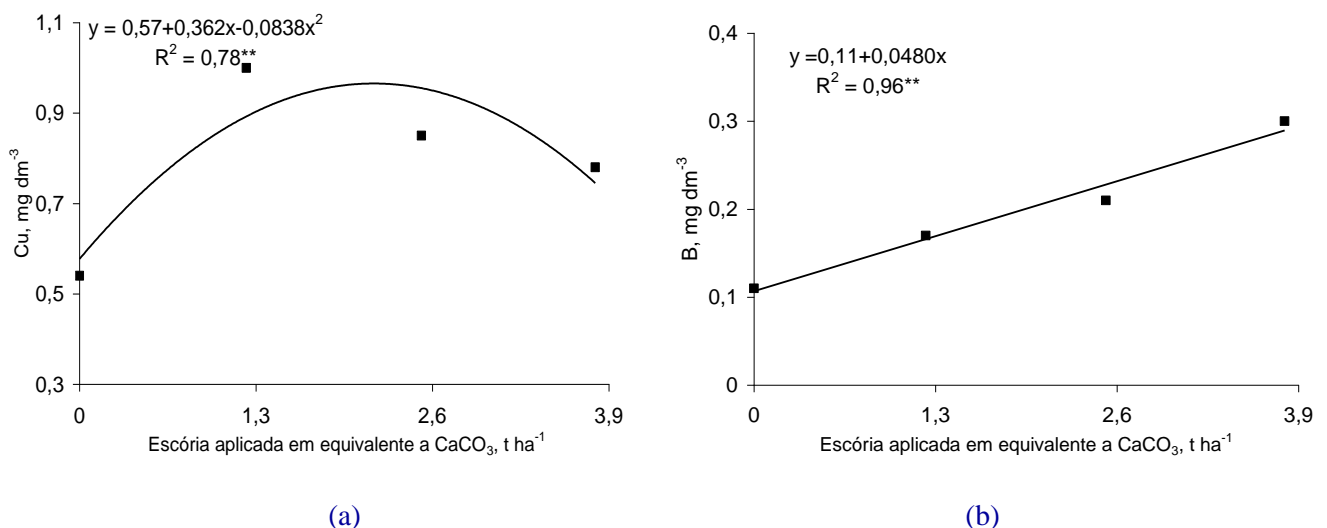


Figura 2. Efeito da aplicação de escória de siderurgia na disponibilidade dos micronutrientes Cu (a) e B (b) em um Latossolo Vermelho-Amarelo (Média de duas épocas de amostragens e quatro repetições).

Pelos resultados obtidos, observa-se relação quadrática do valor pH (Figura 4a) e da saturação por bases (FIGURA 4b) com as concentrações de Mn, Zn, B e Cu disponíveis no solo. O mesmo ocorreu com o Fe, tanto para o valor pH ($Y=-335,98+121,510x-10,4090x^2$, $R^2=0,99^{**}$), quanto para a saturação por bases ($Y=-49,33+2,025x-0,0153x^2$, $R^2=0,99^{**}$). De maneira geral, o pH e a V%, a partir de determinados níveis, estiveram associados à redução na disponibilidade dos micronutrientes.

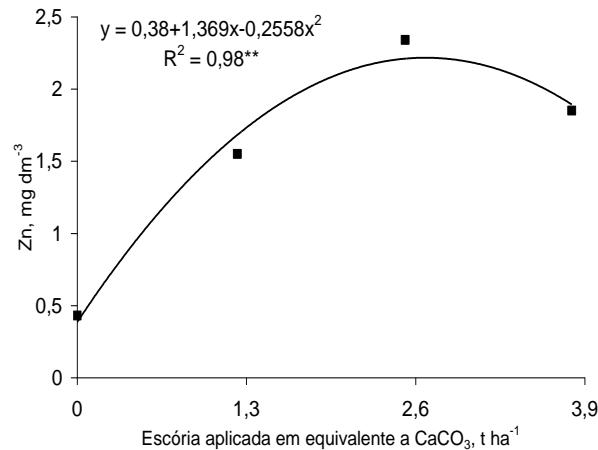


Figura 3. Efeito da aplicação de escória de siderurgia na disponibilidade de Zn em um Latossolo Vermelho-Amarelo (Média de duas épocas de amostragens e quatro repetições).

Tal comportamento pode estar relacionado à solubilidade da escória em função do pH. Em condições mais ácidas há maior dissolução do resíduo e, conseqüentemente, maior liberação de micronutrientes da escória, ao passo que condições menos ácidas propiciariam equilíbrio na disponibilidade dos elementos. Quando o ambiente tende à neutralidade a solubilidade dos micronutrientes diminui, favorecendo a formação de óxidos dos cátions divalentes e a formação de complexos de superfície (adsorção específica ou seletiva) desses cátions com sesquióxidos de Fe e Al do solo (Kinniburgh et al., 1976), que ocorrem devido à conversão de sítios diprotonados carregados positivamente, para sítios monoprotonados que, por sua vez, convertem-se para sítios carregados negativamente (Janne, 1998).

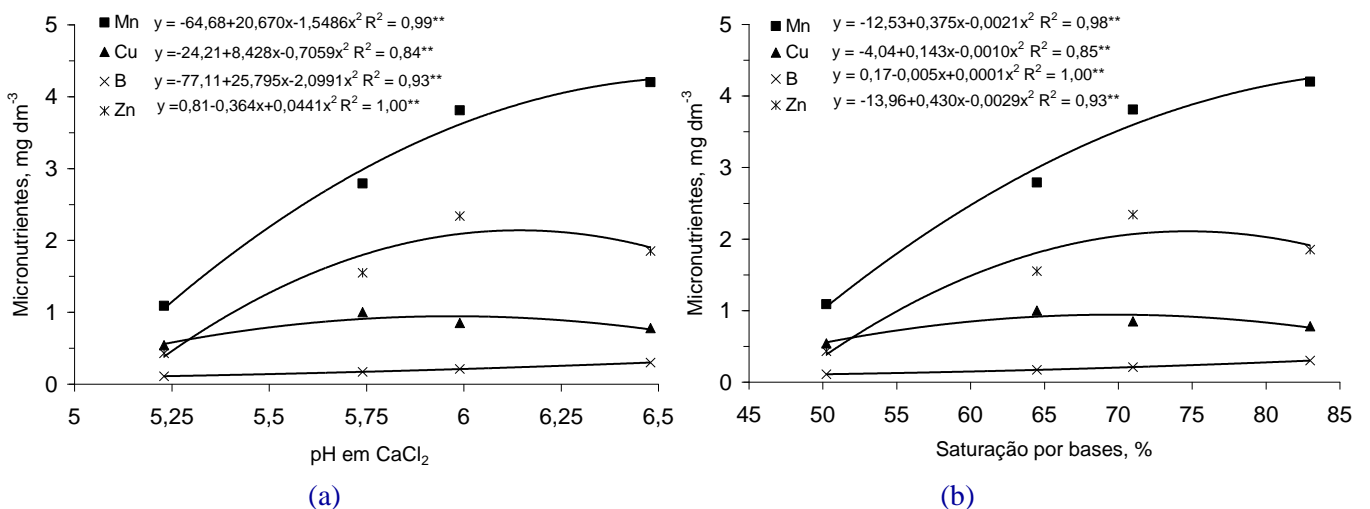


Figura 4. Relação quadrática do valor pH (a) e da saturação por bases (b) na disponibilidade dos micronutrientes Mn, Cu, B e Zn de um Latossolo Vermelho-Amarelo submetido a aplicação de escória de siderurgia (Média de duas épocas de amostragem e quatro repetições).

Com base nas equações obtidas, pode-se estimar que, em geral, valores de pH e de saturação por bases superiores a 5,8 e 67%, respectivamente, acarretaram redução na disponibilidade de todos os micronutrientes analisados. Esses valores específicos para o Fe, Mn, Cu, B e Zn foram, respectivamente, para o valor pH e saturação por bases, de 5,8 e 67%; 6,5 e 83%; 6,0 e 72%; 6,5 e 83% e 6,2 e 73%. Portanto, o Fe foi o mais afetado, quando comparado ao B, Mn e Zn, que foram menos sensíveis à redução na acidez do solo. O efeito desses atributos químicos, especialmente do valor pH na disponibilidade de micronutrientes, é amplamente discutido na literatura (Malavolta, 1980).

Conclusões

- 1 A escória de siderurgia promoveu efeito favorável na disponibilidade de Fe, Cu, B e Zn do solo.
- 2 O resíduo siderúrgico promoveu aumento quadrático no Fe, Mn, Cu e Zn e linear no B disponíveis no solo. Esse efeito quadrático, por sua vez, esteve associado ao valor pH e à saturação por bases superiores a 6,0 e 72 %, respectivamente, com exceção do Fe.
- 3 A escória de siderurgia mostrou-se adequada como corretivo de acidez do solo e como fonte de micronutrientes.

Bibliografia

- Amaral, A.S.; Defelipo, B.V.; Costa, L.M.; Fontes, M.P.F. 1994. Liberação de Zn, Fe, Mn e Cd de quatro corretivos da acidez e absorção por alface em dois solos. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, 29 (9):1351- 8.
- Carter, O.R.; Collier, B.L.; Davis, F.L. 1951. Blast furnace slags as agricultural liming material. *Agronomy Journal*, Madison, 43:430-433.
- Carvalho, J.G. Análise de crescimento e produção de grãos da cultura do arroz irrigado por aspersão em função da aplicação de escórias de siderurgia como fonte de silício. Botucatu, 2000. 114 pp. Dissertação (Mestrado em Agricultura), Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista.
- FAO. Production. Roma. (Internet: <http://apps.fao.org>, capturado em 28 dez.1999).
- Jenne, E.A. 1998. Adsorption of metals by geomeia data analysis, models, controlling factors, and related issues. In: JENNE, E.A. Adsorption of metals by geomeia: variables, mechanisms, and model applications. Sandiego: Academic Press, pp.1-73.
- Kinniburgh, D.G.; Jackson, M.L.; Syers, J.K. 1976. Adsorption of alkaline earth, transition, and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum. *Soil Science Society American Journal*, Madison, 40:796-799.
- Lindsay, W.L.; Norwell, W.A. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society American Journal*, Madison, 42:421-428.
- Lopes, A.S. A survey of fertility status of soils under "cerrado" vegetation in Brasil. Raleigh, North Carolina State University, 1975, 138p. (Dissertação de Mestrado)
- Malavolta, E. 1980. Elementos de nutrição mineral de plantas. São Paulo: Agronômica Ceres, 251 pp.
- Malavolta, E. 1994. Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados: mitos, mistificações e fatos. Piracicaba: ProduQuímica, 153 pp.
- Orlando Filho, F.; Rosseto, R.; Muraoka, T. 1994. Efeito residual de tipos e doses de calcários utilizados em cana-de-açúcar: Avaliação em relação a micronutrientes e pH do solo. **STAB**, Piracicaba, 12:15-19.
- Orlando Filho, J. 1983. Nutrição e adubação da cana-de-açúcar no Brasil. Piracicaba: IAA, Planalsucar, 368 pp.
- Piau, W.C. 1995. Efeitos de escórias de siderurgia em atributos químicos de solos e na cultura do milho (*Zea mays* L.). Piracicaba, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, 124 pp. (Tese de Doutorado).
- Pimentel-Gomes, F. 1985. Curso de Estatística Experimental. São Paulo, Nobel, 466 pp.
- Prado, R.M.; Fernandes, F.M. 2000. Eficiência da escória de siderurgia em Areia Quartzosa na nutrição e na produção de matéria seca de cana-de-açúcar cultivada em vaso. **STAB**, Piracicaba, v.18, n.4, 36-39.
- Quaggio, J.A. 2000. A acidez e calagem em solos tropicais. Campinas: Instituto Agrônomo, 111 p.p

- Raij, B.Van, Cantarella, H., Quaggio, J.A, Furlani, A.M.C. (Eds.) 1996. Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo. 2nd. ed., Campinas: Instituto Agrônomo & Fundação IAC, pp. 285. (Boletim Técnico, 100).
- Raij, B.Van, Quaggio, J.A., Cantarella, H. 1987. Análise química do solo para fins de fertilidade. Campinas: Fundação Cargill, 107 pp.

CHUMBO EM SOLO CONTAMINADO POR DIFERENTES FONTES DO METAL E EM PLANTAS DE AMENDOIM

W.J. Melo, R. M. Leal, A. J. Pires, G. M. P. Melo, V. P. Melo

Departamento de Tecnologia, FCAV, UNESP, Jaboticabal, (SP, Brasil). CEP 14884-900.
<wjmelo@fcav.unesp.br>.

LEAD IN SOIL CONTAMINATED BY DIFFERENT SOURCES OF THE METAL AND IN PEANUT PLANTS.

Abstract

Lead is a heavy metal normally introduced into the soil by fertilizers, limestone and residues used to improve soil physical and chemical properties. It is a toxic to plants and animals, so its entry into the food chain must be avoided. A greenhouse experiment was carried out at Jaboticabal, SP, Brasil to evaluate the effect of different sources and rates of lead on its availability to peanut plants and the effects on plant growth. In pots containing 6 kg of soil, 0, 210, 420, 840 and 1680 mg Pb kg⁻¹ soil (air dried basis) were introduced as lead nitrate, sulphate, acetate and chloride. Peanut was cultivated for 130 days in the pots. At the end of the cropping, soil was analyzed for lead extracted by different extractants (HCl 0.1 mol L⁻¹, DTPA, pH 7.3, Mehlich 3 and USEPA's method) and plants were evaluated for dry matter production, grain production and lead uptake. The data let us to conclude that: 1. Increasing rates of lead for all the sources caused decreasing in dry matter and grain production. 2. Lead acetate was the lead source that caused more metal absorption and less dry matter production and lead sulphate was the lead source that caused less metal absorption. 3. None of the extractants were good enough for estimating lead availability to peanut plants. 4. Lead concentrated in roots and the translocation to grains was very small, so that the metal concentration in the grains was below the level considered adequate for animal use.

Key Words: Heavy Metal, Pollution, Leguminous, Oil Plants, Environment.

Introdução

O chumbo é um metal pesado tóxico para plantas e animais, de tal modo que se deve evitar sua entrada na cadeia trófica.

As rochas contêm quantidades variáveis de chumbo, dependendo do material de origem, de tal sorte que os solos também podem conter naturalmente quantidades variáveis do metal, dependendo da rocha que lhe deu origem. A quantidade de chumbo no solo pode aumentar de maneira significativa pela atividade antrópica, entre as quais se destacam o uso de fertilizantes, pesticidas, água de irrigação contaminada, combustão de carvão e óleo, emissões gasosas de veículos automotivos, incineração de resíduos urbanos e industriais e, principalmente, mineração, fundição e refinamento (TAVARES e CARVALHO, 1992). Trabalhos de pesquisa têm demonstrado que o teor de chumbo na superfície de plantas olerícolas cultivadas nas proximidades de grandes rodovias apresenta um gradiente decrescente a partir da rodovia pela queima de combustível. O mesmo ocorre com o teor de chumbo no solo.

Nem todo o chumbo presente no solo está em forma disponível para as plantas, sendo que a disponibilidade do metal depende de fatores do solo como teor e qualidade da matéria orgânica, teor e reatividade dos óxidos de ferro, alumínio e manganês, teor e qualidade dos minerais de argila.

O presente trabalho teve por objetivo avaliar o efeito de doses de diferentes fontes de chumbo sobre a absorção do metal para plantas de amendoim, os efeitos sobre o desenvolvimento e produtividade e a eficiência de alguns extratores em estimar a disponibilidade de chumbo para as plantas.

Material e métodos

O experimento foi conduzido em casa de vegetação dotada de controle de temperatura (28±5°C) em Jaboticabal, SP, Brasil (21°15'20"S, 48°19'02"W, 579 m de altitude) em solo classificado como Argissolo Vermelho-Amarelo, classe textural média, um dos mais utilizados para o cultivo de amendoim (*Arachis hipogaea*) no Estado de São Paulo. Foi coletado na cidade de Monte Alto, SP, na camada 0-20 cm, o qual apresentava as seguintes características químicas: pH em CaCl₂= 5,0; MO= 12 g dm⁻³;

Presina= 16 mg dm⁻³; K= 2 mmol_c dm⁻³; Ca= 12 mmol_c dm⁻³; Mg= 6 mmol_c dm⁻³; H + Al= 22 mmol_c dm⁻³; CTC = 42 mmol_c dm⁻³; V= 48%. A planta teste foi o amendoim, cultivar Tégua.

O delineamento experimental foi o inteiramente casualizado, com três repetições, em esquema fatorial 4x4 com um tratamento testemunha. O fator principal foi a fonte de chumbo (acetato de chumbo, cloreto de chumbo, nitrato de chumbo e sulfato de chumbo) e o fator secundário foi a dose de chumbo (210, 420, 840 e 1680 mg Pb kg⁻¹ solo, base seca ao ar). O tratamento testemunha não recebeu chumbo.

A amostra de solo foi seca ao ar e a sombra (TSA), peneirada (5 mm), obtendo-se a TSA, que foi submetida à calagem com calcário dolomítico para elevar a saturação por bases para 70%. Após a calagem, 6 kg de TSA foram colocados em vasos com capacidade para 10 L, seguindo-se a adição das doses e fontes de Pb e da fertilização mineral. A fertilização mineral foi constituída por 200 mL de uma solução nutritiva contendo, por litro, 24,64 g de NH₄H₂PO₄, 10,39 g de K₂PO₄, 3,37 g de K₂SO₄, 2,22 g de Na₂SO₄, 139,0 mg de H₃BO₃, 185,0 mg de CuSO₄.5H₂O, 225,1 mg de FeCl₃.6H₂O, 395,5 mg de MnCl₂.4H₂O, 10,3 mg de NaMoO₄.2H₂O e 527,9 mg de ZnSO₄.7H₂O (MELO et al., 1998), parcelada em três vezes a cada 30 dias, a primeira aplicação aos 10 dias antes do transplante. A umidade do solo foi ajustada e mantida próxima aos 70% da capacidade de retenção por meio de irrigações periódicas com água destilada.

A semeadura foi feita em areia lavada e quando as plantas atingiram cerca de 5,0 cm de altura, foram transplantadas para os vasos, colocando-se 5 plantas em cada vaso. Ao atingirem 10 cm de altura, foi realizado desbaste, deixando-se 2 plantas por vaso, as quais foram cultivadas por 130 dias.

Aos 130 dias após o transplante as plantas foram cortadas rente ao solo e separadas em raízes, parte aérea, cascas e grãos. Cada fração foi lavada com solução de detergente neutro diluída, água corrente, água destilada e água deionizada. O material assim lavado foi seco até peso constante em estufa com circulação forçada de ar mantida a 60 - 70 °C, pesado e moído. O solo contido em cada vaso foi seco ao ar e a sombra, destorroado e peneirado (2 mm), obtendo-se a TFSA.

As amostras de tecido vegetal foram analisadas com relação ao conteúdo em chumbo total no extrato da digestão nítrico-perclórica por espectrofotometria de absorção atômica com chama de acetileno (MALAVOLTA et al., 1997). As amostras de solo foram analisadas com relação ao conteúdo de chumbo no extrato da digestão com peróxido de hidrogênio, ácido nítrico e ácido clorídrico concentrados e a quente (USEPA, 1985 - método 3050B) e nos extratos obtidos pelos extratores Mehlich 3 (MEHLICH, 1984), DTPA, pH 7,3 (LINDSAY e NORVELL, 1978) e solução de HCl 0,1 mol L⁻¹.

Os resultados obtidos foram submetidos à análise da variância e, nos casos em que o teste F se mostrou significativo, aplicou-se o teste de Tukey ao nível de 5% para comparação de médias (PIMENTEL GOMES, 1978). Também foram feitos estudos de correlação entre os teores de chumbo no solo obtido por diferentes extratores com a quantidade do metal absorvida pela planta.

Resultados e discussão

O aumento das doses do chumbo em todas as fontes causou menor desenvolvimento das plantas com redução na produção de grãos (Figuras 1 e 2). BALIGAR et al. (1998) relataram que níveis excessivos de chumbo interferem na divisão celular com efeito negativo sobre a alongação das raízes, comportamento que justifica o efeito do metal na diminuição da produção de raízes e parte aérea.

A produção de grãos foi afetada pelas fontes e doses de chumbo (Tabela 1). Até a dose de 840 mg kg⁻¹, o chumbo na forma de sulfato pouco afetou a produção de grãos, que chegou a ser até mais elevada que a testemunha, fato que é explicado mais adiante (o sulfato fornecer menos chumbo extraível). A forma de acetato foi a que mais afetou a produção de grãos, principalmente nas doses mais elevadas.

A absorção de chumbo pelas plantas foi afetada pelos tratamentos (Tabela 2) O aumento da dose de chumbo resultou em aumento no teor do metal na planta. A forma de acetato apresentou sempre a maior quantidade de chumbo absorvido. Na concentração mais baixa, o cloreto de chumbo foi a fonte que proporcionou menor absorção, seguida por nitrato e sulfato, que não diferiram entre si. Na concentração 420 mg Pb kg⁻¹, o nitrato não diferiu do acetato, sendo ambas as que mais forneceram chumbo para as plantas. Na concentração 840 mg Pb kg⁻¹, o acetato foi a que mais forneceu chumbo, seguida por cloreto e nitrato, que não diferiram entre si. Na maior concentração, o acetato foi a que mais forneceu chumbo para as plantas, e a forma de sulfato, a que menos forneceu.

A faixa normal de chumbo presente em plantas está em torno de 0,2-20 mg Pb kg⁻¹, sendo que o nível crítico situa-se acima de 30 mg kg⁻¹ (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1992).

Não obstante a absorção de chumbo pelas plantas tenha aumentado sensivelmente com o aumento da dose do metal adicionado ao solo (Tabela 3), a concentração nos grãos permaneceu abaixo do valor de 0,1 mg Pb kg⁻¹ considerado como admissível para consumo humano (ANVISA, 1998). ADRIANO (1986) considera que o baixo teor de chumbo nos grãos pode ser devido à diminuição do movimento do metal no apoplasto, com formação de complexos, o que justifica a maior quantidade encontrada nas raízes.

Figura 1. Plantas de amendoim cultivadas em Argissolo Vermelho-Amarelo tratado com doses crescentes de nitrato de chumbo aos 130 dias após o transplante. Da esquerda para a direita: testemunha, 210, 420, 840 e 1680 mg Pb kg⁻¹ TSA.



Figura 2. Raízes e vagens de plantas de amendoim cultivadas em Argissolo Vermelho-Amarelo tratado com doses crescentes de cloreto de chumbo aos 130 dias após o transplante. Da esquerda para a direita: testemunha, 210, 420, 840 e 1680 mg Pb kg⁻¹ TSA.



Tabela 1. Produção de grãos por plantas de amendoim cultivadas em Argissolo Vermelho-Amarelo tratado com doses crescentes e diferentes fontes de chumbo.

Fonte	Massa de Grãos (g planta ⁻¹)			
	210 ¹	420	840	1680
Acetato	6,05 Ab	6,33 Ab	2,31 Bb	0,45 Bb
Cloreto	6,10 Ab	7,23 Aab	4,56 Ab	0,00 Bb
Nitrato	9,15 Aa	7,07 Aab	7,99 Aa	0,89 Bb
Sulfato	8,47 Aa	9,81 Aa	8,34 Aa	5,36 Ba
Testemunha	8,63			

¹Concentração de chumbo adicionado ao solo em mg kg⁻¹ TSA. CV = 24,72%; Letras maiúsculas comparam médias na horizontal e letras minúsculas comparam médias na vertical pelo teste de Tukey ao nível de 5 %.

Tabela 2. Absorção de chumbo por plantas de amendoim cultivadas em Argissolo Vermelho-Amarelo tratado com doses crescentes e diferentes fontes do metal.

Formas de Chumbo	Chumbo (mg planta ⁻¹)			
	210 ¹	420	840	1680
Acetato	58Ca	51 Ca	77 Ba	88 Aa
Cloreto	26Cc	37 Bb	44 Bc	68 Ab
Nitrato	46 Bb	45 Bab	49 ABc	56 Ac
Sulfato	43 Ab	27 Cc	65 Bb	50Ad
Média	43	40	59	66
Testemunha	2,00			

¹Concentração de chumbo adicionado ao solo em mg kg⁻¹ TSA. CV= 8,14%; Letras maiúsculas comparam médias na horizontal e letras minúsculas comparam médias na vertical pelo teste de Tukey ao nível de 5%.

Tabela 3. Chumbo em grãos de amendoim de plantas cultivadas em Argissolo Vermelho-Amarelo tratado com doses crescentes e diferentes fontes do metal.

Fonte	Chumbo (mg kg ⁻¹ MS 70°C)			
	210 ¹	420	840	1680
Acetato	0,11	0,19	0,39	nd
Cloreto	0,06	0,14	0,17	nd
Nitrato	0,09	0,14	0,27	nd
Sulfato	0,08	0,11	0,08	0,26
Testemunha	0,05			

¹Concentração de chumbo adicionado ao solo em mg kg⁻¹ TSA. Nd = não determinado pó falta de material.

O chumbo extraído pelo método USEPA (1985) foi afetado pelas fontes e pelas doses (Tabela 4). A extração aumentou com o aumento da dose, porém o total extraído esteve sempre abaixo do valor adicionado, o que pode ser explicado pela formação de precipitados com óxidos de ferro e alumínio não solubilizados pelo tipo de ataque químico. A fonte de chumbo que menos liberou do metal variou com a concentração, sendo que na dose mais baixa não houve diferença entre os tratamentos, nas doses intermediárias foi o cloreto e na maior dose foi o sulfato. ALLOWAY (1995) considera que uma concentração de 2-30 mg kg⁻¹ em solos é normal. PÉREZ et al. (1995) encontraram concentração de chumbo na faixa 0,52-36,55 mg kg⁻¹ ao estudarem várias classes de solos brasileiros. Assim, o valor obtido para a testemunha pode ser considerado normal segundo aqueles autores.

Tabela 4. Chumbo removido pelo método 3050B da USEPA (1985) de um Argissolo Vermelho-Amarelo tratado com doses crescentes de diferentes fontes do metal, aos 130 dias após o transplante do amendoim.

Formas de Chumbo	Chumbo (mg kg ⁻¹ TFSA)			
	210 ¹	420	840	1680
Acetato	200 Da	353 Cab	837 Ba	1525 Ab
Cloreto	191 Da	339 Cb	655 Bc	1625 Aa
Nitrato	188 Da	373 Ca	719 Bb	1483 Ac
Sulfato	202 Da	341 Cb	585 Bd	1192 Ad
Média	196 (93%)	352 (84%)	699 (83%)	1456 (87)
Testemunha	5,00			

¹Concentração de chumbo adicionado ao solo em mg kg⁻¹, base seca. CV= 2,07%. Letras maiúsculas comparam médias na horizontal e letras minúsculas comparam médias na vertical pelo teste de Tukey ao nível de 5 %.

A quantidade de chumbo obtida pelo extrator Mehlich 3 (MEHLICH, 1984) foi afetada pela fonte de chumbo e pela concentração do metal adicionada ao solo (Tabela 5).

O aumento na adição de chumbo determinou aumento na quantidade do metal extraído e na porcentagem extraída, que variou de 73 a 82%. A forma de sulfato foi a menos extraída para todas as doses de chumbo adicionadas. Cloreto e acetato foram as que mais liberam chumbo.

A extração pelo DTPA aumentou com a dose de chumbo de modo significativo para todas as fontes (Tabela 6). Para as doses mais baixas (210 e 420 mg kg⁻¹), a quantidade de chumbo extraída não foi afetada pela fonte, porém nas doses mais elevadas a fonte sulfato foi a que menos liberou. A fonte acetato foi a que mais liberou chumbo nas doses mais elevadas aplicadas ao solo.

A quantidade de chumbo extraída pela solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ aumentou de modo significativo com o aumento do metal adicionado ao solo para as quatro fontes (Tabela 7). O chumbo na forma de sulfato foi o menos extraído para todas as doses aplicadas ao solo, enquanto a forma de acetato foi a que mais liberou chumbo.

O método USEPA (1985) foi o que mais extraiu chumbo do solo (87%), seguindo-se o extrator Mehlich 3 (78%), DTPA (76%) e solução de 0,1 mol L⁻¹ de HCl (75%). Segundo ABREU et al. (1995), a maior capacidade de extração da solução de Mehlich 3 em relação ao DTPA é devida à natureza ácida da solução extratora (pH= 2,5) e à combinação com o complexante EDTA.

Tabela 5. Chumbo extraído pelo extrator Mehlich 3 de um Argissolo Vermelho-Amarelo tratado com doses crescentes e diferentes fontes do metal e cultivado com amendoim aos 130 dias após o transplante.

Formas de Chumbo	Chumbo (mg kg ⁻¹ TFSA)			
	210 ¹	420	840	1680
Acetato	197 Da	337 Ca	752 Ba	1410 Ab
Cloreto	189 Da	335 Ca	655 Bb	1507 Aa
Nitrato	109 Db	346 Ca	666 Bb	1399 A b
Sulfato	116 Db	252 Cb	562 Bc	1163 Ac
Testemunha	1,00			
Média	153 (73%)	318 (76%)	659 (79%)	1370 (82%)

¹Concentração de chumbo adicionado ao solo em mg kg⁻¹, base seca. CV= 2,27%; Letras maiúsculas comparam médias na horizontal e letras minúsculas comparam médias na vertical pelo teste de Tukey ao nível de 5 %.

Tabela 6. Chumbo extraído por meio de DTPA (pH 7,3) de um Argissolo Vermelho-Amarelo tratado com doses crescentes e diferentes fontes do metal e cultivado com amendoim aos 130 dias após o transplante.

Formas de Chumbo	Chumbo (mg kg ⁻¹ TFSA)			
	210 ¹	420	840	1680
Acetato	192 Da	325 Ca	792 Ba	1340 Aa
Cloreto	176 Da	310 Ca	625 Bb	1347 Aa
Nitrato	172 Da	320 Ca	684 Bb	1283 Ab
Sulfato	111 Da	254 Ca	524 Bc	1033 Ac
Testemunha	5,00			
Média	163 (78%)	302 (72%)	656 (78%)	1251 (75%)

¹. Concentração de chumbo adicionado ao solo em mg kg⁻¹, base seca. CV= 7,66%; Letras maiúsculas comparam médias na horizontal e letras minúsculas comparam médias na vertical pelo teste de Tukey ao nível de 5%.

Os estudos de correlação entre o chumbo extraído do solo pelos diferentes extratores e o chumbo absorvido pelas plantas mostrou valores de *r* muito baixos (*r* = 0,54** para Mehlich 3, *r* = 0,55** para DTPA e *r* = 0,55** para solução de HCl 0,1 mol L⁻¹), embora significativos, evidenciando que nenhum deles foi suficientemente bom para avaliar a disponibilidade de chumbo para plantas de amendoim. Segundo ABREU et al. (1995), alguns métodos como DTPA e Mehlich 3 usados na avaliação da disponibilidade de metais pesados para as plantas são ineficientes, principalmente quando se trata de solos cuja concentração de chumbo não é devida a adição antropogênica. CRUZ (1994) ressalta que é

difícil um método de extração representar a quantidade de um elemento que se torna disponível para a planta durante todo o seu período de crescimento. Isso se deve ao fato de existir inúmeras estratégias adotadas pelas plantas para sobreviverem em ambientes com altos níveis de metais pesados. Uma hipótese para explicar a baixa eficiência dos extratores químicos em simular o que a planta absorve é que esses extratores podem não reproduzir as reações que ocorrem próxima as raízes, principalmente aquelas que ocorrem na rizosfera (MELO et al, 2001).

Tabela 7. Chumbo extraído por meio de solução 0,1 mol L⁻¹ de HCl de um Argissolo Vermelho-Amarelo tratado com doses crescentes e diferentes fontes do metal e cultivado com amendoim aos 130 dias após o transplante.

Formas de Chumbo	Chumbo (mg kg ⁻¹ TFSA)			
	210 ¹	420	840	1680
Acetato	198 Da	336 Ca	783 Ba	1409 Aa
Cloreto	189 Da	311 Ca	539 Bc	1371 Ab
Nitrato	171 Da	347 Ca	640 Bb	1320 Ac
Sulfato	99 Db	232 Cb	480 Bd	1020 Ad
Média	164 (78%)	307 (73%)	611 (73%)	1280 (76%)
Testemunha	3,00			

¹. Concentração de chumbo adicionado ao solo em mg kg⁻¹, base seca. CV= 4,05%; Letras maiúsculas comparam médias na horizontal e letras minúsculas comparam médias na vertical pelo teste de Tukey ao nível de 5%.

Conclusões

1. A adição de chumbo em concentrações superiores a 840 mg kg⁻¹, para as fontes testadas, causou diminuição no desenvolvimento da planta com decréscimo na produção de grãos.
2. O chumbo concentrou-se no sistema radicular das plantas de amendoim, evidenciando baixa mobilidade para a parte aérea e para os grãos.
3. O acetato de chumbo foi a fonte de chumbo mais fitotóxica e o sulfato de chumbo a menos fitotóxica.
4. Apesar das elevadas de chumbo adicionadas ao solo, o teor do metal nos grãos de amendoim permaneceu abaixo do nível considerado crítico para uso em alimentação humana.
5. Pela capacidade de se desenvolver em solos com elevadas concentrações de chumbo, o amendoim parece ser uma planta com potencial para fitorremediação de solos contaminados com o metal.
6. Os extratores Mehlich 3, DTPA, pH 7,3 e solução de HCL 0,1 mol L⁻¹ não foram adequados para avaliar a disponibilidade de chumbo para plantas de amendoim.

Referências Bibliográficas

- ABREU, C. A.; ABREU, M.F; RAIJ, B. van; SANTOS, W.R. Comparação de métodos de análise para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 19:463-468, 1995.
- ADRIANO, D.C. Trace elements in the terrestrial environment. New York: Springer Veriag, 533 pp. 1986.
- ALLOWAY, B.J. Cadmium. In: ALLOWAY, B.J. (Ed). Heavy metals in soils. Glasgow: Blackie and Son, 1995, p.107-108.
- ANVISA - Legislação nº 685, de 27/08/1998. Disponível em <http://www.anvisa.gov.br>.
- BALIGAR, V.C.; FAGERIA, N.K.; ELRASHEDI, M.A. Toxicity and nutrient constrains on root growth. *Hort Science*, 33(6):960-965, 1998.
- CRUZ, M.C.P. Procedimentos de extração e nível crítico de Zn em solos. Araraquara, Instituto de Química, 1994. 94p. (Tese de doutorado em Química Analítica).
- KABATA- PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants, Boca Raton: 2 ed. CRC Press,.1992. 365 pp.

- LINDSAY, W.L. e NORVELL, W.A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of America Journal*, 42:421-428, 1978.
- MALAVOLTA, E. Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações. 2.ed. rev. atual. Piracicaba, POTAFÓS, 319p., 1997.
- MEHLICH, A. Mehlich nº 3 soil tests extractant a modification of Mehlich nº2. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, 15:1409-1416, 1984.
- MELO, W. J., MELO, G. M. P. BERTIPAGLIA, L. M., MELO, V. P. Experimentação sob condições controladas. Jaboticabal, FUNEP, 1998. 82 pp.
- MELO, W.J., MARQUES, M.O., MELO, V.P. O uso agrícola do biossólido e as propriedades do solo. TSUTYIA, M.T. et al. (eds.), Biossólido na Agricultura. Capítulo 11. São Paulo, SAPESP, 2001. Pp. 289-363.
- PÉREZ, D.V., SALDANHA, M.F.C., MENEGUELLI, N.A. Avaliação dos teores totais de alguns elementos micronutrientes e metais pesados em alguns solos. In: Resumos expandidos. Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Viçosa, pp. 214- 216, 1995, SBPC/ UFV.
- PIMENTEL GOMES, F. Curso de Estatística Experimental. 8a. ed. Piracicaba, Livraria Nobel, 430 pp., 1978.
- TAVARES, T.M. e CARVALHO, F.M. Avaliação da exposição de populações urbanas a metais pesados no ambiente. Exemplos do Recôncavo Baiano. *Química Nova*, .15(2):147-153, 1992.
- USEPA. Test method for evaluating soil waste. Report number SW-846. Washington. D.C., 1985.

DESENVOLVIMENTO INICIAL E ESTADO NUTRICIONAL DO MARACUJAZEIRO EM RESPOSTA À APLICAÇÃO DE LODO TÊXTIL

William Natale⁽¹⁾ e Renato de Mello Prado⁽¹⁾

⁽¹⁾ Professores do Departamento de Solos e Adubos, Unesp - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal, SP. E-mail: rmprado@fcav.unesp.br; natale@fcav.unesp.br - Bolsistas do CNPq.

Abstract

In the process of treatment of liquid effluents of the textile industry the textile sludge results as residue. Thus, it was aimed to evaluate the effect of sludge application to the substrate of production of the passion fruit cuttings, in the development, and nutritional status of plants. The experimental design used was randomized blocks with 5 treatments and 4 replications. The textile sludge was applied in the doses of 10, 15, 20 and 30 g per pot (dry base). After 100 days the textile sludge to correct the acidity of the soil. However, in superior doses to 10 t ha⁻¹, it promoted the death of the plants.

Key words: *Passiflora edulis, effluent liquids, textile industry, recycling, nutrition of plant.*

Introdução

Em uma indústria têxtil, os diferentes processos de produção geram efluentes líquidos. O somatório destes efluentes é levado para a estação de tratamento da indústria, resultando em um lodo biológico que apresenta, em sua composição, parte das substâncias utilizadas nos processos (Guaratini & Zanoni, 2000). Além dessas, o sulfato de alumínio é acrescentado como agente floculante.

A matéria orgânica que compõe o lodo de esgoto pode exercer efeitos nas propriedades físicas, químicas e biológicas dos solos (Clapp et al., 1986). Entretanto, existem restrições ao uso do lodo de esgoto relacionadas à presença de patógenos, compostos orgânicos fitotóxicos, sais solúveis, metais pesados, odores e contaminação das águas (Sommers & Giordano, 1984). Quanto aos metais pesados, o lodo de esgoto tem: Cd, Zn, Mn, Cu, Cr, Ni e Pb. Dentre esses, Cd, Cu, Ni e Zn são os que apresentam maior risco de contaminação ambiental (Logan & Chaney, 1983).

Os dados da literatura que indicam o uso agrícola do lodo estão polarizados para o lodo de esgoto urbano (Bettiol et al., 1983; Rappaport et al., 1988), inexistindo estudos específicos com o lodo da indústria têxtil no sistema solo-planta. Como este resíduo tem uma parte orgânica, uma das opções é utilizá-lo como componente orgânico no substrato de produção de mudas de maracujazeiro.

Este trabalho teve o objetivo de avaliar o potencial agrônomo do lodo da indústria têxtil, empregando-se o maracujazeiro como planta indicadora.

Material e Métodos

O experimento foi conduzido em condições de casa de vegetação, na FCAV/Unesp, campus Jaboticabal, SP. Como substrato para o cultivo das mudas utilizou-se a camada subsuperficial de um Latossolo Vermelho distrófico, com as seguintes características: pH (CaCl₂) = 5,1; M.O. = 3 g kg⁻¹; P (resina) = 3 mg dm⁻³; K = 0,8; Ca = 7; Mg = 4; H+Al = 21; SB = 11,8 e CTC = 32,8 todos em mmol_c dm⁻³; e V = 36%.

Amostras do lodo, com umidade de 88%, foram coletadas de uma indústria têxtil localizada no estado de Minas Gerais. Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), a partir da norma de classificação de resíduos sólidos (NBR 10.004), realizou-se a caracterização físico-química pelo laboratório da Ecolabor-SP, e o resíduo em estudo foi classificado como classe I (perigoso), tendo em vista a presença de fenóis (29 mg kg⁻¹ C₆H₅OH) acima do limite máximo permitido que é de 10 mg kg⁻¹; entretanto, os demais parâmetros considerados na amostra bruta e nos testes (lixiviação e

solubilização), especialmente a presença de metais pesados (tóxicos), foram considerados dentro do limite permitido. Realizou-se a análise química do lodo têxtil no laboratório da FCAV/Unesp, em amostra passada em peneira ABNT nº 50, a qual apresentou as seguintes características: CaO = 2,33; MgO = 1,01 g kg⁻¹; PN = 6,68; K₂O = 3,87; P₂O₅ = 1,99; ZnO = 0,08; Fe₂O₃ = 1,92; CuO = 0,07; MnO = 0,46; Na₂O = 11,8; Al₂O₃ = 5,6 %; Cl = 532; Pb = 11; Cr⁺⁶ = 4; Ni = 15 e Cd = 0,4 mg kg⁻¹.

O delineamento experimental adotado foi em blocos casualizados, com cinco tratamentos: zero; 10; 15; 20 e 30 g por vaso do lodo têxtil (base seca), correspondendo a zero; 10; 15; 20 e 30 t ha⁻¹ com quatro repetições. O solo foi incubado com o lodo durante 20 dias. Os vasos continham 2 dm³ de solo.

Na sementeira, cada unidade experimental recebeu doses de nivelamento para P (450 mg dm⁻³), N (300 mg dm⁻³), K (150 mg dm⁻³), Zn (5 mg dm⁻³) e B (0,5 mg dm⁻³). O N e o K foram parcelados em três aplicações, aos 30, 45 e 60 dias após a sementeira. Utilizou-se três mudas por vaso. A irrigação foi mantida durante o período de condução a 70% da capacidade de campo.

Aos 100 dias após a sementeira, quando a maioria das mudas emitiu gavinhas, foram avaliadas variáveis biológicas indicativas do desenvolvimento das plantas, como: altura (colo até a base do pecíolo da última folha expandida), diâmetro do caule (a 5 cm do colo), número de folhas e matéria seca da parte aérea e das raízes do maracujazeiro. Na mesma ocasião, o estado nutricional das plantas foi avaliado, dividindo-se as mudas em parte aérea e raízes. As determinações dos teores de macro e micronutrientes no tecido vegetal seguiram a metodologia de Bataglia et al. (1983). O Cr, Ni, Cd e Pb foram determinados conforme método proposto por Missio (1996). Amostragens de solo foram realizadas na mesma época e as determinações seguiram as recomendações de Raij et al. (2001).

Resultados e Discussão

A aplicação do lodo têxtil na maior dose (30 g por vaso ou 30 t ha⁻¹) resultou na morte das plantas, cujos sintomas se iniciaram com necrose das folhas. É possível deduzir que o Na tenha provocado a toxidez, visto que o lodo apresenta-o em sua composição.

Acompanhando a evolução dos efeitos da aplicação do lodo têxtil ao solo, aos 100 dias após a sementeira, verifica-se aumento da matéria orgânica ($y=3,0+0,1935x - 0,0047x^2$, $R^2=0,99^{**}$) e do valor pH ($y=5,00-0,002x+0,0011x^2$, $R^2=0,99^{**}$), diminuição da concentração de H+Al ($y=24,20+0,0022x-0,0109x^2$, $R^2=0,91^{**}$) e incremento do K ($y=2,85-0,0472x+0,0101x^2$, $R^2=0,95^{**}$), P ($y=98,44+0,1059x+0,0795x^2$, $R^2=0,93^{**}$), Ca ($y=20,91-0,1909x+0,0215x^2$, $R^2=0,92^{**}$) e Mg ($y=7,04+0,0303x+0,0094x^2$, $R^2=0,98^{**}$), além do valor da soma de bases ($y=31,12-1,265x+1,075x^2$, $R^2=0,97^{**}$) e da saturação por bases ($y=53,65 + 0,980x+0,7000x^2$, $R^2=0,95^{**}$).

Na literatura os resultados indicam que a matéria orgânica (M.O.) que compõe o lodo pode exercer efeitos nas propriedades químicas dos solos (Clapp et al., 1986). Aumento da M.O. no solo com aplicação de lodo de esgoto foi observado por Lindsay & Logan (1998), em campo, com doses de até 300 t ha⁻¹. Assim, nota-se que o lodo têxtil é um resíduo que pode corrigir a acidez do solo.

A aplicação do lodo têxtil alterou a concentração dos micronutrientes no solo, exceto o Fe. Assim, houve aumento linear do B ($y=0,033+0,009x$, $R^2=0,99^{**}$), Cu ($y=0,10+0,0091x$, $R^2=0,91^{**}$); Mn ($y=2,12+0,2051x$, $R^2=0,89^{**}$), e Zn ($y=0,16+0,0371x$, $R^2=0,92^{**}$). Entretanto, apenas os teores de Mn e Zn, que eram inicialmente baixos, conforme indicação de Raij et al. (1996), passaram a valores considerados altos e médios, respectivamente, quando houve aplicação do lodo têxtil. Apesar do aumento do B (0,03-0,21 mg dm⁻³) e do Cu (0,1-0,2 mg dm⁻³) com a aplicação do lodo, estes permaneceram em níveis baixos, segundo Raij et al. (1996). Portanto, o lodo têxtil mostrou-se uma fonte capaz de fornecer Mn e Zn, sendo pobre, porém, em Fe, B e Cu. O lodo promoveu aumento da disponibilidade dos micronutrientes, e mesmo o aumento do valor pH (5,0-5,4) não foi suficiente para reduzir significativamente sua disponibilidade no solo.

A aplicação do lodo têxtil influenciou de forma quadrática a altura (Figura 1a), o número de folhas (Figura 1b) e o diâmetro do caule (Figura 1c) das mudas de maracujazeiro. Nota-se, porém, que apenas a dose menor do lodo têxtil (10 g por vaso) foi positiva no desenvolvimento das mudas.

O incremento da altura, número de folhas e diâmetro do caule das mudas de maracujazeiro foi acompanhado na mesma proporção pela produção de matéria seca da parte aérea e das raízes das plantas (Figura 1d), sendo que a dose menor do lodo foi a que promoveu o maior acúmulo de matéria seca do maracujazeiro. Possivelmente, a dose de 10 g por vaso favoreceu o desenvolvimento das mudas devido à resposta positiva da fruteira à neutralização da acidez do solo. Apesar de as doses de lodo maiores que

10 g por vaso terem melhorado as características químicas do solo relacionadas à fertilidade, houve prejuízo significativo no desenvolvimento das mudas e na produção de matéria seca (Figura 1). O aumento das doses de lodo resultou em decréscimo, de forma quadrática, na relação matéria da parte aérea/raízes ($y = 6,7851 - 0,2471x + 0,0105x^2$, $R^2 = 0,95^*$).

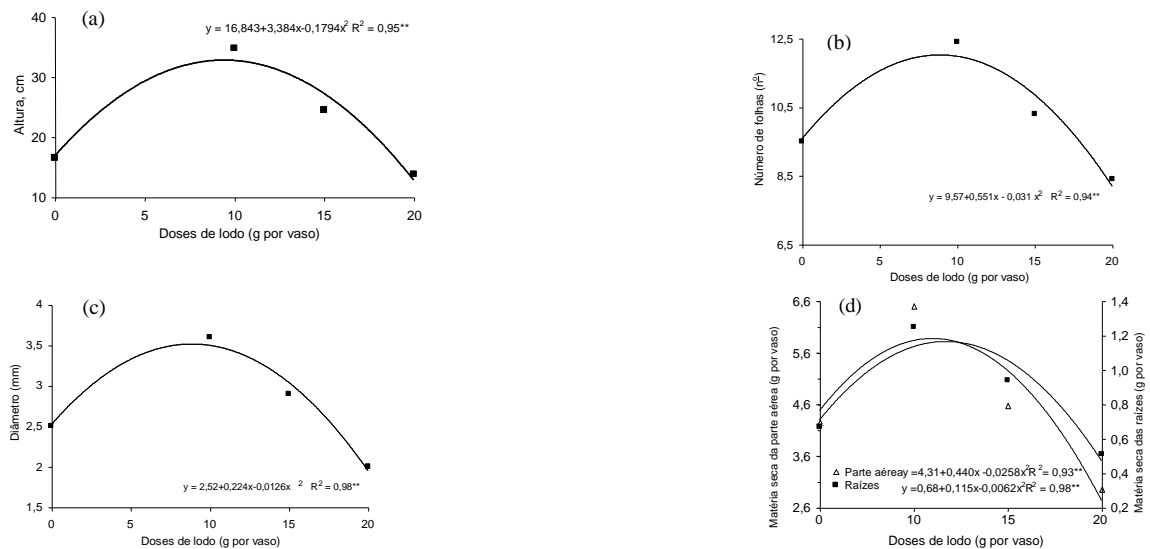


Figura 1. Efeito da aplicação de lodo têxtil em substrato do Latossolo Vermelho distrófico sobre a altura (a), número de folhas (b), diâmetro do caule (c) e matéria seca da parte aérea e da raiz (d) de mudas de maracujazeiro, aos 100 dias após a semeadura. Média de quatro repetições.

A aplicação de lodo têxtil alterou os teores de macro e micronutrientes nas mudas, exceto o P, Cu e Fe na parte aérea e o Ca, B e Fe nas raízes das mudas de maracujazeiro (Tabela 1). Nota-se que a aplicação de lodo aumentou os teores de nutrientes na parte aérea e nas raízes, exceto o Ca e o Mg. Este decréscimo do Ca e Mg na parte aérea, provavelmente, deve-se ao efeito do lodo no aumento linear do K na CTC [$Y(\%K \text{ na CTC}) = 4,795 + 0,199x_{(\text{dose de lodo, g por vaso})}$, $R^2 = 0,91^*$], favorecendo a competição do K com Ca e Mg durante o processo de absorção.

Vale ressaltar que o aumento nos teores dos nutrientes nas mudas de maracujazeiro, com a aplicação de lodo, pode ser explicado pelo efeito de concentração, ou seja, o aumento das doses de lodo promoveu redução na produção de matéria seca e, conseqüentemente, aumento nos teores dos nutrientes no tecido das mudas. Assim, houve efeito quadrático das doses de lodo no acúmulo de nutrientes (Figura 2) nas mudas de maracujazeiro, sendo que, nas maiores doses de lodo, houve redução na absorção dos nutrientes. Salienta-se que esta explicação pode se aplicar apenas parcialmente aos dados do trabalho, já que o efeito do lodo não foi unânime, pois contribuiu com vários nutrientes para o sistema solo-planta.

A queda da produção de matéria seca das mudas, com aplicação de lodo têxtil em doses maiores do que 10 g por vaso (Figura 1), pode ser explicada por dois fatores, como a redução da absorção dos nutrientes (Figura 2) das mudas e/ou altos teores de Na e K, inibindo o crescimento radicular e da planta, que por sua vez, perde a capacidade de absorção de nutrientes. Esta última hipótese pode ser a mais provável, já que a primeira fica enfraquecida, visto que o acúmulo de nutrientes, na maioria das vezes, refletiu o acúmulo de matéria seca. Entretanto, como não existem informações na literatura para a confrontação destes resultados, é importante o desenvolvimento de outros trabalhos.

A maior produção de matéria seca (Figura 1), com a dose próxima de 10 g por vaso, esteve associada ao maior acúmulo de nutrientes pelas mudas (Figura 2). Possivelmente, isto se deve ao adequado crescimento do sistema radicular e à nutrição da planta sem causar estresse.

Quanto aos teores de metais pesados potencialmente tóxicos, observou-se que na parte aérea das mudas, os valores de Cd ficaram abaixo do nível de detecção do método analítico ($<1 \text{ mg kg}^{-1}$); os de Cr não sofreram alteração, enquanto os de Ni ($y = 1,53 + 0,0586x$, $R^2 = 0,81^{**}$) e os de Pb ($y = 4,43 + 0,2786x$, $R^2 = 0,99^{**}$) apresentaram incremento linear. Apesar desse aumento, os maiores teores

de Ni e Pb que foram detectados nas plantas (2,8 e 9,8 mg dm⁻³, respectivamente), são considerados baixos, pois apenas os teores de Pb de 30-300 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias e Pendias, 1985) e de Ni >50 mg kg⁻¹ (Adriano, 1986), são considerados tóxicos. Assim, os resultados indicam que estes metais, não foram considerados problema nesse solo, nas doses utilizadas.

O efeito negativo do lodo têxtil, em doses maiores que 10 g por vaso, no desenvolvimento e na nutrição das plantas pode ser explicado por algumas hipóteses: a presença de compostos tóxicos no lodo, orgânicos (fenóis) ou inorgânicos (metais pesados: Cd, Ni, Cr e Pb). A influência negativa destes últimos fica enfraquecida, tendo em vista a baixa concentração nas mudas de maracujazeiro, conforme discutido anteriormente. A outra hipótese seria o efeito salino provocado pela presença de Na e K no lodo, além da aplicação de cloreto de potássio no plantio das mudas. À medida que os sais se acumulam no solo, as raízes apresentam maior dificuldade em absorver água, requerendo maior energia para absorvê-la, energia essa proveniente de processos metabólicos. Assim, possivelmente o lodo provocou aumento da condutividade elétrica do solo, com reflexos no desenvolvimento das mudas. Na literatura existem indicações que constataram maiores concentrações de sais em solos com a aplicação de lodo (Rodgers e Anderson, 1995).

Tabela 1. Teor de macro e micronutrientes na parte aérea e raízes de mudas de maracujazeiro, em função da aplicação de lodo têxtil e valores do F calculado para análise de variância e análise de regressão

Dose (g por vaso)	N	P	K	Ca	Mg	S	B	Cu	Fe	Mn	Zn
	(g kg ⁻¹)						(mg kg ⁻¹)				
Parte aérea											
0	44,9	5,0	19,7	16,6	3,7	2,6	8	4	92	126	17
10	45,7	5,1	21,1	17,3	3,8	2,7	8	5	95	164	22
15	45,1	5,2	21,8	13,5	3,5	2,7	9	5	97	184	26
20	52,5	5,7	22,6	11,4	3,0	3,2	14	6	104	186	27
Teste F	4,11*	0,53 ^{ns}	3,95*	7,13**	5,99*	4,29*	8,96**	1,64 ^{ns}	1,20 ^{ns}	24,5**	10,7*
RL	6,12*	-	11,84**	-	-	9,55*	-	-	-	70,09**	31,33**
RQ	-	-	-	5,48*	8,21*	-	9,22*	-	-	-	-
CV (%)	7,6	16,3	5,8	14,0	7,5	8,9	21,1	20,8	9,5	6,8	12,3
Raízes											
0	22,5	7,3	16,6	2,8	3,6	1,8	28	11	558	195	15
10	23,5	8,0	16,9	3,3	3,8	2,0	29	12	665	413	21
15	26,5	8,2	20,1	2,9	3,9	2,4	31	13	696	441	30
20	27,8	10,2	23,9	2,8	5,7	2,8	32	13	691	463	39
Teste F	10,36**	5,46*	4,26*	1,58 ^{ns}	8,40**	8,69**	2,48 ^{ns}	2,48 ^{ns}	1,29 ^{ns}	22,24**	18,0**
RL	27,63**	12,44**	9,90*	-	-	22,85**	-	-	-	-	50,00**
RQ	-	-	-	-	7,50*	-	-	-	-	6,74*	-
CV (%)	6,2	12,9	17,2	12,2	15,8	13,4	8,1	13,6	23,5	13,9	18,9

^{ns} não significativo. * e ** significativo a 5% e a 1% de probabilidade pelo teste F, respectivamente.

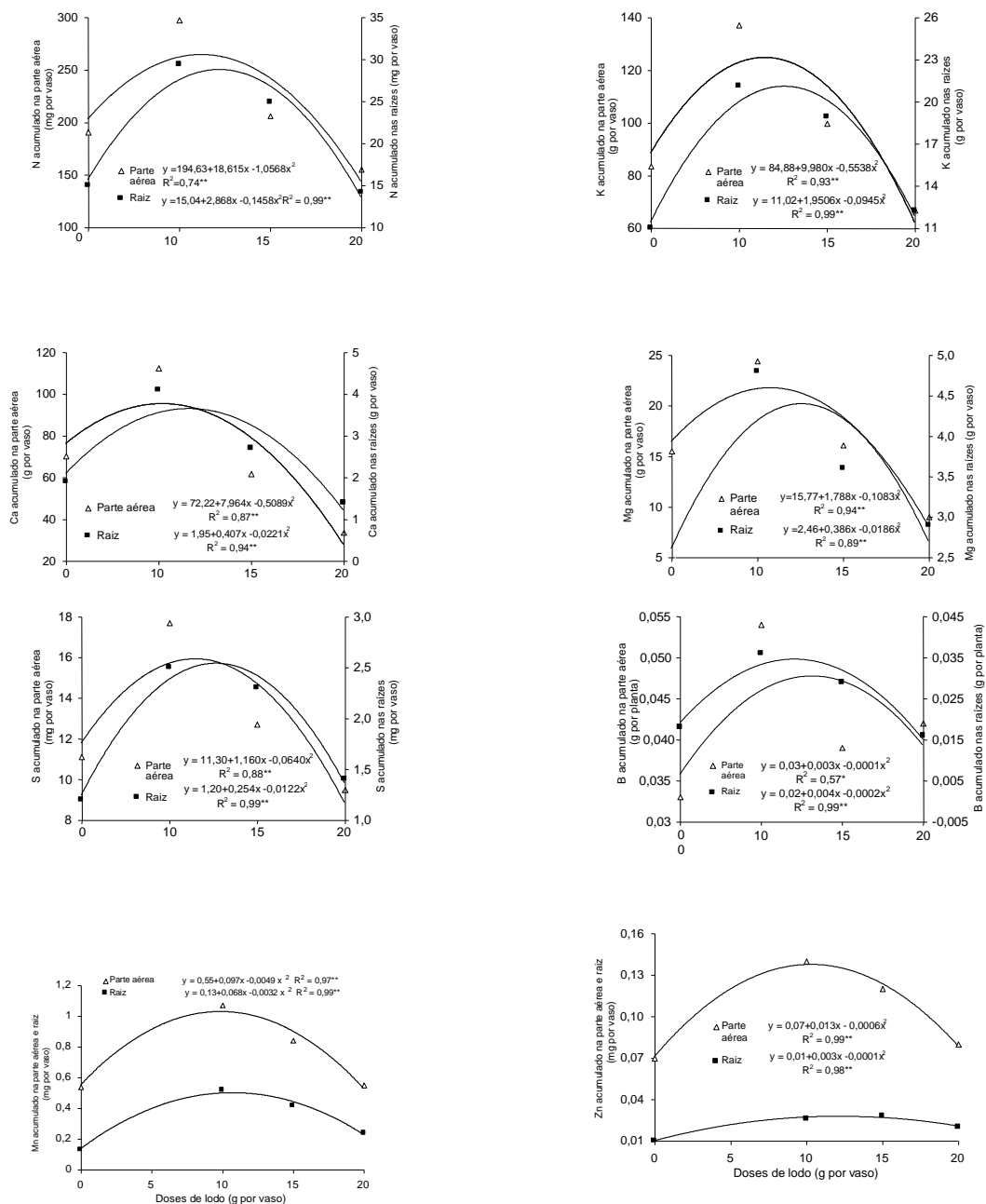


Figura 2. Efeito da aplicação de lodo têxtil em substrato do Latossolo Vermelho distrófico, sobre o acúmulo de N, K, Ca, Mg, S, B, Mn e Zn na parte aérea e nas raízes de mudas de maracujazeiro, aos 100 dias após a semeadura. Média de quatro repetições.

Conclusões

O lodo têxtil corrigiu a acidez do solo, porém, em doses superiores a 10 t ha⁻¹ promoveu a morte das plantas.

Bibliografia

- Adriano, D.C. Trace elements in the terrestrial environment. New York: Springer-Verlag, 1986. 533 pp.
- Bataglia, O.C.; Furlani, A.M.C.; Teixeira, J.P.F.; Furlani, P.R.; Gallo, J.R. Métodos de análise química de plantas. Campinas: Instituto Agronômico, 1983. 48 pp. (Boletim Técnico, 78).
- Bettiol, W.; Carvalho, P.C.T.; Franco, B.J.D.C. Utilização do lodo de esgoto como fertilizante. O Solo, v.75, 44-54, 1983.
- Clapp, C.E.; Satarck, S.A.; Clay, D.E.; Carso, H.E. Sewage sludge organic matter and soil properties. In: Chen Ye; Arni Meleisch, Y. (eds.) The role of organic matter in modern Agriculture. Dorchecht, 1986. Pp. 209-248.
- Guaratini, C.C.I.; Zanoni, M.V.B. Corantes têxteis. Química Nova, São Paulo, v.23, 71-78,2000.
- Kabata-Pendias, A.; Pendias, H. Trace elements in soils and plants. Boca Raton: CRC Press,1985. 315p.
- Lindsay, B.J.; Logan, T.J. Field response of soil physical properties to sewage sludge. Journal of Environmental Quality, v. 27, 534-542, 1998.
- Logan, T.J.; Chaney, R. Metals. In: Page, A.L.; Gleason, T.L.; Smith, J.E.; Iskandar, J.K.; Sommers, L.E. (Ed.). Utilization of municipal wastewater and sludge on land. Riverside: University of California, 1983. Pp.235-326.
- Missio, E. Avaliação da disponibilidade de alguns metais pesados para as plantas. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1996.120p. (Dissertação de Mestrado).
- Raij, B. Van; Cantarella, H.; Quaggio, J.A.; Hiroce, R.; Furlani, M.C. (Ed.). Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo. 2. ed. Campinas: Instituto Agronômico, 1996. 285p. (IAC. Boletim Técnico, 100).
- Raij, B.Van.; Andrade, J.C.; Cantarella, H.; Quaggio, J.A. (Eds.) Análise química para avaliação da fertilidade dos solos tropicais. Campinas: Instituto Agronômico, 2001. 285 pp.
- Rappaport, B.D.; Martens, D.C.; Reneau Junior, R.B.; Simpson, T.W. Metal availability in sludge-amended soils with elevated metal levels. Journal Environmental Quality, v.17, 42-47, 1988.
- Rodgers, C.S.; Anderson, R.C. Plant growth inhibition by soluble salts in sewage sludge-amended mine spoils. Journal of Environmental Quality, v.24, n. 4, 627-630, 1995.
- Sommers, L.E.; Giordano, P.M. Use of nitrogen from agricultural, industrial, and municipal wastes. In: HAUCK, R.D., ed. Nitrogen in crop production. Madison: American Society of Agronomy Pp. 208-218, 1984.

ADSORÇÃO DE HERBICIDAS IÔNICOS (2,4-D e ATRAZINA) EM LATOSSOLOS BRASILEIROS

Rodrigo Obata Mourião, Ilza Lobo

(lobo@uel.br)

Departamento de Química - Universidade Estadual de Londrina – Londrina – PR – Brasil

Adsorption of ionic herbicides (2,4-d and atrazine in Brazilian latosols

Abstract

It was studied the effect of the chemical, physics and mineralogical properties of two Latosol about adsorption of the ionic herbicides: 2,4-D (weak acid) and Atrazine (weak basic). The sorption behavior of herbicides was investigated by correlation of adsorption capacity with the properties of soil and chemical structure of herbicides. Adsorption isotherms were determined in different pH and the analyses of herbicides were realized by liquid chromatography (HPLC). The heavy clayer soil showed larger surface area ($85.2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), CEC (11.9 cmol/kg), pH (4.38), organic matter (1.58%), ZPC (4.38) and different mineralogy (more kaolinite and less oxide). Anionic herbicides showed different behavior for the three conditions of pH, suggesting strong influence of pH about herbicide ionization and about surface electric charge in adsorption of ionisable pesticides. The clayer soil showed larger adsorption in the three conditions of pH for the ionic herbicides 2,4-D and atrazine.

Palavras chaves: 2,4-D, Atrazina, Adsorção, CLAE.

Introdução

O escoamento superficial e lixiviação de herbicidas através do perfil do solo tem ocasionado um sério problema ambiental, sendo uma importante fonte de contaminação de águas superficiais e subterrâneas. Os solos podem controlar a mobilidade desses poluentes por adsorção ou degradação. A adsorção é um dos principais processos que afetam a interação entre o herbicida e a fase sólida do solo, influenciando diretamente sobre a biodegradabilidade e lixiviação.

Adsorção e dessorção de moléculas orgânicas no solo são processos controlados pelas suas propriedades químicas e pelas propriedades de cada solo. Quanto às propriedades dos compostos orgânicos, são consideradas relevantes: grupos funcionais; acidez ou alcalinidade dos grupos funcionais; tamanho, formato, polaridade e carga da molécula; e capacidade de polarização da molécula. Estas propriedades determinam a solubilidade aquosa da molécula e como conseqüência, a tendência em ser adsorvida na superfície do solo (Neder, 1998). As propriedades químicas, eletroquímicas e físicas dos solos dependem, em grande parte, dos minerais presentes. A composição mineralógica dos solos exerce grande influência sobre características como o ponto de carga zero, cargas elétricas do complexo sortivo, bem como sobre a adsorção e dessorção. Pode-se concluir que a mobilidade observada para um composto no solo, assim como a fito-disponibilidade, é definida principalmente pela natureza e quantidade dos componentes coloidais inorgânicos de sua fase sólida.

Para solos com baixo teor de matéria orgânica, a mobilidade dos pesticidas é frequentemente relacionada com a fração argila e óxidos. Um aumento no teor de argila resulta num decréscimo da mobilidade do herbicida, sendo também importante a composição da argila e os íons presentes na solução do solo (Spark & Swift, 2002). Os solos tropicais apresentam frequentemente baixos teores de matéria orgânica e elevado grau de intemperismo, constituído por minerais silicatados do tipo 1:1 e óxidos de ferro e alumínio, com ausência ou pequenas quantidades de minerais 2:1. As cargas superficiais são predominantemente variáveis, contendo a caulinita como mineral de argila predominante e grandes quantidades de óxidos de ferro e alumínio (Uehara & Gilman, 1981). Assim, nos solos tropicais, deve ser considerada a influência do pH sobre a ionização do herbicida e também sobre a mudança nas cargas dos minerais com cargas variáveis (dependentes de pH).

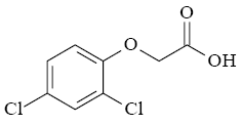
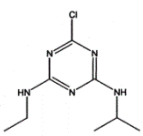
A proporção das formas neutra e ionizada de um composto ionizável é controlada pelo pH do solo em relação ao pka da molécula. Estas diferentes formas podem ser adsorvidas por diferentes mecanismos de adsorção. Há uma tendência geral dos compostos aniônicos serem mais adsorvidos em solos que apresentam maiores teores de óxidos e menos adsorvidos em solos com maiores teores de matéria orgânica (Dubus et al., 2001, Baskaram et al., 1996). Um aumento na adsorção com a diminuição do pH tem sido observado em vários estudos de adsorção de ácidos fracos (Shimizu et al, 1992). De

maneira geral, as formas aniônicas dessas moléculas ácidas são pouco adsorvidas na matéria orgânica do solo ou em argilossilicatos com carga permanente, pela repulsão eletrostática entre as moléculas e as partículas do solo com carga negativa. Contrariamente, a sua forma neutra é retida fracamente por adsorção física (especialmente na matéria orgânica), sendo em solos de climas temperados, adsorvidos mais efetivamente quando o pH do solo é baixo e o conteúdo de matéria orgânica é alto. Por outro lado, esta classe de orgânicos é considerada altamente móvel e suscetível à lixiviação no solo, pelo fato da ligação entre esses compostos e a matéria orgânica do solo ser fraca. Como resultados, compostos orgânicos ácidos não são tão adsorvidos por solos com minerais com carga permanente, como os compostos catiônicos ou bases orgânicas, ex. s-triazinas (Dubus et al., 2001).

As propriedades dos dois herbicidas selecionados são apresentadas na Tabela 1. O 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), é um herbicida do grupo fenoxiacético, com um grupo carboxílico, polar e fracamente ácida ($pK_a = 2,7$), que quando ionizada forma a espécie aniônica (Vieira et al., 1998). O grupo carboxílico é responsável pela ionização e caráter polar à molécula, o que influencia diretamente na sua solubilidade em água. Atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) pertence ao grupo químico das triazinas, molécula pouco polar, de caráter básico devido à ressonância muito estável do anel aromático que proporciona a disponibilidade de protonação dos pares de elétrons nos átomos de nitrogênio do grupamento amino. O efeito estereo destes grupamentos confere baixa solubilidade em água (33 ppm a 25°C). Os mecanismos propostos para interações entre os minerais e compostos polares envolvem ionização do composto e subsequente adsorção por forças de Van der Waal's, ou alguma forma de ligação de hidrogênio (Grundl & Small, 1993). Foi proposto que o nitrogênio das triazinas e o nitrogênio amino aceitam e doam, respectivamente, ligações de hidrogênio, podendo ser um mecanismo efetivo para adsorção da atrazina as superfícies dos minerais do solo. S-triazinas podem ser adsorvidas por minerais de argila como espécies protonadas e neutras, dependendo do pH do solo. Verificaram que a adsorção da atrazina a substâncias húmicas (SH) do solo aumentou com a diminuição do pH do meio (Prata, 2003). Levando em consideração a característica da molécula básica, com valor de pka em torno de 3, a proporção da atrazina na forma catiônica (em relação a forma neutra) aumenta com o decréscimo do pH. Devido a carga líquida negativa das SH, a adsorção iônica da atrazina aumentaria com a diminuição do pH, contribuindo com a adsorção total da atrazina (Prata, 2003).

A fim de avaliar o comportamento de herbicidas iônicos em solos com cargas variáveis, a adsorção dos herbicidas 2,4-D e atrazina foi correlacionada com as propriedades físico-químicas de dois latossolos e a com a estrutura química dos compostos.

Tabela 1. Propriedades químicas de dois herbicidas iônicos selecionados: 2,4-D e Atrazina.

	2,4-D	Atrazina
Grupo químico	Fenoxiacéticos	Triazinas
Nome químico	Éster ou sal amina do ácido 2,4-diclorofenoxiacético	2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina
Estrutura química		
Solubilidade em Água	600 ppm a 25°C	33 ppm a 25°C
Densidade	1,42 g/cm ³	1,187 g/cm ³
Pressão de vapor a 30°C	Éster = 3,0x10 ⁻⁴ mm Hg Amina = 5,5x10 ⁻⁷ mm Hg	3,0x10 ⁻⁷ a 20°C
pK_a	2,6	1,7

Materiais e Métodos

Solos

As duas amostras de solo foram coletadas no estado do Paraná, Brasil, nos municípios de Jaguapitã e Londrina (Instituto Agrônomo do Paraná – IAPAR), sob cultivo de café. Estas foram

classificadas como Latossolo Vermelho acriférrico (LVI) e Latossolo Vermelho distroférrico (LVII), respectivamente. O Latossolo LVII selecionado, de textura muito argilosa apresentou maiores valores de superfície específica, matéria orgânica, CTC, PCZ, pH, saturação por bases e diferente mineralogia (maior % de caulinita e menor de óxidos). As amostras foram secas ao ar, trituradas, peneiradas (2,0 mm) e estocadas a temperatura ambiente. As propriedades físicas, químicas e mineralógicas dos dois solos (LVI e LVII) são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades físicas, químicas e mineralógicas dos Latossolos LVI e LVII.

Solos	LVI	LVII
Classificação	Latossolo Vermelho acriférrico	Latossolo Vermelho distroférrico
Granulometria % (argila, silte, areia)	21:1:78	71:10:19
Mineralogia % (gibbsita, caulinita, vermiculita)	10:50:2	6:63:3
Superfície específica (m ² /g)	11,7	85,2
Matéria orgânica (%C)	0,9	1,6
pH	3,9	4,4
Ponto de carga zero	4,1	4,4
Acidez trocável (cmol/kg) (H ⁺ e Al ⁺⁺⁺)	1,4	1,0
Acidez potencial (cmol/kg)	4,83	8,3
Alumínio trocável (cmol/kg)	0,1	0,1
Cálcio trocável (cmol/kg)	0,6	2,2
Magnésio trocável (cmol/kg)	0,7	1,4
Potássio trocável (cmol/kg)	0,0	0,0
Sódio trocável (cmol/kg)	0,0	0,0
Valor T (CTC Total) (cmol _c /kg)	7,7	11,9
V% (Saturação por bases)	16,0	30,3

Condições Cromatográficas

Após a otimização e validação do método de análise, os herbicidas foram analisados utilizando um cromatógrafo líquido de alta eficiência, SHIMADZU e detector espectrofotométrico UV/Vis com arranjo de diodo modelo SPD-M10A, coluna ODS-MetaSil 5µ (MetaChem), de 25cm de comprimento e 0,46cm de diâmetro interno, com 120 Å de tamanho de poro e pré-coluna similar. A análise dos herbicidas foi realizada usando as seguintes condições: para o 2,4-D, metanol-água-ácido acético (50:50:1,5), fluxo de 1,0 mL/min, temperatura a 40°C e detector a 230 nm; e para o herbicida Atrazina, metanol-tampão fosfato (pH=7,2) (60:40), fluxo 1,0 mL/min, temperatura 40°C e detector em 220 nm. Os padrões dos herbicidas 2,4-D (99,23%) e Atrazina (98,23%) foram cedidos pela Milênia Agro-Ciências S.A.

Experimentos de Adsorção

Nos testes de adsorção dos herbicidas 2,000 g de solo seco ao ar foram agitados por 24 horas com 5 mL de solução de cloreto de cálcio (CaCl₂) a 0,01M, solução de herbicida (1,00 mg/L em metanol) e água para completar o volume para 10 mL. As concentrações dos herbicidas obtidas nas soluções em mg/L, foram as seguintes: 10, 20, 50, 80 e 100 para Atrazina; e 100, 200, 300, 400 e 600 para o 2,4-D. Após o período de equilíbrio de 24 horas, as misturas foram centrifugadas a 2000 rpm durante 10 minutos e a quantidade de herbicida adsorvido foi determinada analisando 1,00 mL do sobrenadante. A diferença entre a concentração inicial e a concentração de equilíbrio na solução foi assumida como sendo a quantidade de herbicida adsorvida no solo. As análises do branco foram realizadas, concomitantemente, também em triplicata nas mesmas condições, sem a adição do solo. Nos experimentos de estudo da influência do pH sobre a adsorção foi acrescentado 1,00 mL de ácido clorídrico (HCl) a 0,10 M ou 0,50 mL de hidróxido de sódio (NaOH) a 0,10 M e o volume completado para 10,00 mL. Os valores de pH final obtidos foram: para o solo LVI 2,6 e 5,8; e para o solo LVII 3,2

e 5,9, com ácido e base, respectivamente. As isothermas de adsorção dos herbicidas para os solos estudados foram obtidas correlacionado a quantidade de herbicida adsorvido no solo em mg.Kg⁻¹ versus a concentração do mesmo na solução em equilíbrio.

Resultados e Discussão

Adsorção do 2,4-D em relação às propriedades dos solos

Os coeficientes de adsorção K_d para o herbicida 2,4-D, nos três valores de pH (próximo, maior e menor que o PCZ), variaram de 0,35 a 1,58 e 0,60 a 2,11, nos solos LVI e LVII, respectivamente (Tabela 3). O valor de K_d para o 2,4-D foi maior no solo LVII, muito argiloso, nas três condições de pH, quando comparado ao solo LVI. O solo LVII apresenta maiores valores de: CTC, superfície específica e teores de matéria orgânica e caulinita, propriedades que podem explicar a maior adsorção do 2,4-D. Menores valores de k_d foram obtidos por Spark & Swift (2002) em solos com moderadas a grandes quantidades de minerais 2:1, os quais variaram de 0,13 a 0,66.

Para ambos os solos, os maiores coeficientes de adsorção (K_d) foram obtidos para pH próximo do PCZ (pH natural), seguindo a ordem: $K_{d(pH \sim PCZ)} > K_{d(pH < PCZ)} > K_{d(pH > PCZ)}$. As formas aniônicas das moléculas ácidas (predominância em $pH > pK_a$) são pouco adsorvidas ou fracamente retidas na matéria orgânica do solo ou em minerais com carga permanente (Sposito, 1989) e ácidos fracos têm sido detectados em águas superficiais e subterrâneas na Europa (Dubus et al., 2001). Nos solos tropicais, deve ser considerada a influência do pH sobre a ionização do herbicida e também sobre a mudança nas cargas dos minerais com cargas variáveis (dependentes de pH). A adsorção do 2,4-D foi semelhante aos solos temperados, menor em pH mais elevado do que em pH próximo ao PCZ, devido a maior repulsão eletrostática entre o herbicida (predominância da forma aniônica) e as partículas do solo (carga líquida negativa, também adquirida pelos óxidos em pH maior que o PCZ).

Como nos solos de clima temperado, em pH muito baixo a menor adsorção em $pH < PCZ$ comparada ao pH próximo ao PCZ pode ser explicado pelo baixo pH (LVI: 2,6 e LVII: 3,2), no qual a ionização do 2,4-D ($pK_a = 2,64$) é reprimida, sendo a forma neutra adsorvido apenas fisicamente pela matéria orgânica ou partículas minerais. As formas neutras de moléculas básicas ou ácidas são adsorvidas por forças físicas fracas nas superfícies de partículas do solo, especialmente na matéria orgânica, através de grupos funcionais polares por pontes de hidrogênio ou interações íon-dipolo, podendo também ser adsorvido em argilas minerais pela coordenação direta entre cátions de troca na superfície ou por pontes de hidrogênio com a água de hidratação dos cátions (Sparks, 1995; Mc Bride, 1994 e Sposito, 1989).

Tabela 3. Coeficientes de adsorção para os herbicidas 2,4-D e Atrazina, nos solos LVI e LVII.

	LVI	LVI	LVI	LVII	LVII	LVII
	pH ~ PCZ (pH: 4,0)	pH < PCZ (pH: 2,6)	pH > PCZ (pH: 5,8)	pH ~ PCZ (pH: 4,4)	pH < PCZ (pH: 3,2)	pH > PCZ (pH: 5,9)
Kd 2,4-D	1,58 ± 0,09	0,66 ± 0,28	0,35 ± 0,10	2,11 ± 0,19	1,03 ± 0,25	0,60 ± 0,07
Kd Atrazina	0,72 ± 0,12	0,92 ± 0,05	0,06 ± 0,05	0,85 ± 0,14	0,98 ± 0,07	0,22 ± 0,04

Adsorção da atrazina em relação às propriedades dos solos

Atrazina apresentou uma baixa adsorção por ambos os solos analisados, mas maior adsorção quanto menor o valor do pH (Tabela 3). Contrário ao comportamento do 2,4-D, observa-se agora para a Atrazina, maior adsorção em $pH < PCZ$, seguido da condição de pH próximo ao PCZ e uma adsorção menos pronunciada em pH mais alto. Assim como para o 2,4-D, comparando-se os dois solos, observa-se uma maior adsorção da Atrazina no solo muito argiloso nas diferentes condições de pH. A expectativa é que em pH baixo, o ácido conjugado (carregado positivamente) seja fortemente adsorvido em argilas com a carga permanente e em matéria orgânica (cargas negativas), enquanto a base (forma neutra) deveria ser adsorvida fracamente, apenas por forças físicas (Sparks, 1995, Mc Bride, 1994). Apesar da

diminuição da carga líquida negativa do solo à medida que o pH diminui, a razão entre as formas catiônica e neutra na solução aumenta, elevando a adsorção da espécie catiônica às superfícies com cargas negativas. No solo LV II, a mineralogia do solo também pode ter contribuído para a maior adsorção da Atrazina devido a menor presença de óxidos, e maior de matéria orgânica. Em pH elevado ($\text{pH} > \text{PCZ}$), observou-se menor adsorção da Atrazina. Nesse pH, a carga líquida negativa do solo aumenta, mas ao mesmo tempo uma fração maior da forma catiônica é convertida para a forma neutra, reduzindo a adsorção da Atrazina.

Tao et al. (2004), também observou um decréscimo da adsorção da Atrazina, com o aumento do pH e a máxima adsorção ocorreu normalmente quando o pH estava próximo do pK_a (1,68), no qual metade da Atrazina está presente na forma catiônica e a outra metade continua na forma não-iônica. De acordo com Herwig et al (2001) as formas neutras são adsorvidas normalmente por fracas forças físicas devido aos grupos funcionais polares destas substâncias serem atraídos pela superfície das argilas por ligação de van der Waals ou pontes de hidrogênio. Li *et al.*, (2003) sugere que os processos que ocorrem na interface solo/solução, tal como a competição da matéria orgânica dissolvida por sítios de sorção na superfície do solo, podem ser importantes na redução da adsorção da Atrazina no solo. Contudo, a sorção da matéria orgânica dissolvida pode criar sítios adicionais para as moléculas do pesticida e melhorar a adsorção com o aumento da concentração da matéria orgânica do solo.

Conclusões

Os valores de k_d obtidos para os herbicidas iônicos 2,4-D (ácido fraco) e atrazina (base fraca) indicaram maior adsorção no solo com maior teor de argila, o qual possui maior superfície específica, CTC e matéria orgânica. Este resultado pode indicar que as propriedades físicas, químicas e mineralógicas dos solos estudados são fatores mais importantes na adsorção dos herbicidas ionizáveis do que propriamente a diferença estrutural dos dois herbicidas.

Para ambos os solos o herbicida 2,4-D apresentou maior adsorção em pH próximo ao PCZ e menor adsorção em pH maior que PCZ. Nesses latossolos, o pH apresentou influência na adsorção do 2,4-D, devido a maior ou menor ionização do herbicida.

A adsorção da atrazina foi menor do que o herbicida ácido 2,4-D, nos dois latossolos, com exceção do solo com menor teor de argila na condição de pH menor que o PCZ. Esta condição de pH menor que o PCZ mostrou-se mais eficiente na adsorção da atrazina comparado aos pHs próximos e maiores que o PCZ. A presença de carga líquida negativa, ou a presença de matéria orgânica em latossolos de baixo pH é um fator importante na retenção das espécies catiônicas da atrazina, diminuindo a mobilidade deste herbicida no solo.

Referências Bibliográficas

- Baskaran, S., Bolan, N.S., Rahman, A., Tillman, R. W. 1996. Pesticide sorption by allophanic and non-allophanic soils of New Zealand. *N. Z. J. Agric. Res.* 39: 297-310.
- Dubus, I. G., Barriuso, E., Calvet, R. 2001. Sorption of weak organic acids in soils: Clofencet, 2,4-D and salicylic acid. *Chemosphere* 45: 767-774.
- Grundl, T., Small, G., 1993. Mineral Contributions to Atrazine and Alachlor Sorption in Soils. Mixtures of Variable Organic Carbon and Clay Content. *Journal of Contaminant Hydrology* 14: 117-128.
- Herwig, U., Klumpp, E., Narres, H., Schwunger, M., 2001. Physicochemical Interactions Between Atrazine and Clay Minerals. *Applied Clay Science* 18: 211-222.
- Li, Q., Vernon L. Snoeyinka, V.L., Mariñas, B. J., Campos, C., 2003. Elucidating competitive adsorption mechanisms of atrazine and NOM using model compounds. *Water Research* 37: 773-784
- MacBride, M. B. 1994. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, NY.
- Neder, Lúcia Toledo Camara. 1998. Tratamento de Resíduos Industriais Perigosos: Tecnologia de Encapsulamento por Complexos Argilominerais – CAMs. Tese de Doutorado – Departamento de Saúde Ambiental – Faculdade de Saúde Pública da USP.
- Prata, F., Lavorenti, A., Vanderborght, J., Burauel, P., Vereecken, H. 2003. Miscible Displacement, Sorption and Desorption of Atrazine in a Brazilian Oxisol. *Vadose Zone Journal* 2:728-738.
- Shimizu, Y., Yamazaki, S., Terashima, T., 1992. Sorption of anionic pentachlorophenol in aquatic environments: the effects of pH. *Water Sci. Technol.* 11: 41-48.

- Spark, K.M., Swift, R.S. 2002. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. *The Science of the Total Environment*, 298: 147–161.
- Sparks, D.L. 1995. *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, San Diego.
- Sposito, G. 1989. *Chemistry of Soils*. Oxford University Press, NY.
- Tao, Q-H., Tang, H-X. 2004. Effects of Dye Compounds on the Adsorption of Atrazine by Natural Sediment. *Chemosphere*, 56: 31-38.
- Uehara, G. & G. Gilman (1981). *The Mineralogy, Chemistry and Physics of Tropical Soils with Variable Charge Clays*. Westview Press, Boulder, CO.
- Vieira, M.E., Prado, A.G.S., Landgraf, M.D., Rezende, M.O.O. 1999. Estudo da adsorção/dessorção do ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D) em solo na ausência e presença de matéria orgânica. *Química Nova* 22: 305-308.

DISPONIBILIDAD DE NUTRIENTES EN SUELOS CULTIVADOS DEL EJE NEOVOLCÁNICO MEXICANO

Juliana Padilla¹, Sara Covaleda², Silvia Pajares², Juan F. Gallardo² y Jorge D. Etchevers¹

¹*Instituto de Recursos Naturales, Colegio de Postgraduado de Montecillo, Texcoco 56230 (México).
<jetchev@colpos.mx>.*

²*Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Aptado. 257, Salamanca 37071 (España).
<jgallard@usal.es>.*

Nutrient availability in cultivated soils of the Mexican Neo-volcanic Belt

Abstract

Four soil managements systems were implemented in experimental plots located in Atécuaro (Michoacan, Central Mexico): traditional, improved, organic, and fallow system. The soil at the experimental site is an Acrisol and the climate is temperate with two well-defined seasons (wet and dry). After 3 years of cultivation the content of micronutrients showed significant differences due to soil managements and depth, particularly the improved and organic managements systems make better the nutrimental status of this soil.

Key words: *Agricultural managements, Acrisol, Mexico, Soil organic matter, Micronutrients.*

Palabras clave: Manejos agrícolas, Acrisol, México, Materia orgánica del suelo, Micronutrientes.

Introducción

La agricultura de subsistencia en México enfrenta una situación poco favorable desde el punto de vista de la producción y conservación del recurso suelo. Históricamente, pero especialmente en el último siglo, el suelo ha estado sometido a una explotación poco racional, lo que ha provocado un acelerado avance de la erosión, pérdida de terreno de cultivo, desertificación y una significativa reducción de los rendimientos. Como consecuencia de ello, el medio rural mexicano se ha ido empobreciendo y actualmente se encuentra en proceso de abandono. En la búsqueda de alternativas para solucionar el problema del campo el manejo conservacionista intenta dar respuesta a la necesidad de preservar el suelo proponiendo distintas medidas: labranza mínima, adición de residuos de cosecha, uso de abonos orgánicos, etc. (Etchevers *et al.*, 2006).

Aproximadamente el 50% de la superficie de los estados donde existen suelos volcánicos y se emplean tecnología tradicional de cultivo, está deteriorada (SEMARNAT-CP, 2001/2002). Los estudio de fertilidad generalmente se enfocan a los macroelementos, porque estos son los requeridos en mayor cantidad y por lo general son los más deficientes. Sin embargo, de los 16 elementos conocidos como esenciales para el crecimiento y desarrollo vegetal, siete de ellos son consumidos por las plantas tan solo en cantidades del orden de unos gramos o cientos de gramos por hectáreas, razón por la cual se les conoce como “micronutrientes”. Estos elementos no son plásticos y tan sólo forman parte constitutiva de las enzimas o son activadores de ellas. Los micronutrientes esenciales para las plantas son: B, Fe, Mn, Cu, Zn, Mo y Cl. De éstos se presume encontrar concentraciones bajas en el perfil del suelo (Etchevers *et al.*, 1992)

La concentración de micronutrientes en el suelo generalmente refleja la influencia del tipo y edad del material parental, las condiciones climáticas, los procesos edáficos y la vegetación. En los cultivos agrícolas, la concentración de micronutrientes puede estar influenciada, además, por la aplicación de fertilizantes, como los fosfatados, los cuales contienen trazas de micronutrientes (Kanwar y Youngdahl, 1985).

La relación entre el contenido total y la disponibilidad de micronutrientes del suelo para las plantas es compleja. El contenido total es bastante estable en el tiempo, pero la cantidad disponible para la vegetación es más dinámica, ya que depende de las condiciones climáticas, de temperatura y de la humedad del suelo durante la estación de crecimiento. Y, además, cambia con el tiempo y la profundidad del perfil edáfico. Algunas características del suelo como: pH, potencial redox, actividad biológica, materia orgánica (MOS), capacidad de intercambio catiónico (CIC) y contenido de arcilla, influyen en gran medida en la disponibilidad de micronutrientes en el suelo (Harmsen y Vlek, 1985).

El presente trabajo analiza la situación de disponibilidad de algunos micronutrientes (Fe, Mn, Cu y Zn) en un suelo de origen volcánico empobrecido cultivado en el que se ensayaron manejos agrícolas alternativos al sistema tradicional.

Materiales y métodos

El área de estudio se sitúa en el Eje Neovolcánico Transversal Mexicano, en el Estado de Michoacán (entre 19° 33' 05" y 19° 37' 08" N; y 101° 09' 00" y 101° 15' 07" W). La precipitación media anual en la zona es superior a 800 mm a⁻¹, y se concentra en la estación de lluvias (85 % entre Junio y Septiembre). *Andosoles* y *Acrisoles*, de reacción ácida, cubren más del 70 % de la superficie de la microcuenca.

El suelo es un *Acrisol* con un horizonte *Ap*, truncado por procesos de erosión previos y bastante arcilloso (50-60 % de fracción arcilla), con predominancia de óxidos e hidróxidos de Fe. En 2002 se establecieron cuatro sistemas de manejo agronómico en parcelas experimentales de 1000 m² (Cuadro 1): Manejo tradicional (Tt), usando monocultivos con un nivel bajo de insumos inorgánicos; Manejo orgánico (To) y fuentes orgánicas como fertilizante sembrada con cultivos solos o asociados; Manejo tradicional mejorado (Tm), con aplicación moderada de agroquímicos, coberturas con residuos de cosecha para la protección del suelo y también sembrada con cultivos solos o asociados; y, el sistema de 'año y vez' (Tb), consistente en un año de barbecho con pastoreo de bovinos, seguido de cultivo tradicional el siguiente año.

Cada parcela se dividió en dos subparcelas y de cada una se tomaron muestras de suelo en 2002 y 2004. Las profundidades de muestreo fueron 0-10, 10-20 y 20-40 cm. Se extrajeron 10 muestras simples mediante una barrena cilíndrica, conformándose con ellas una muestra compuesta representativa de cada subparcela y profundidad.

Las muestras de suelo fueron secadas al aire y a la sombra. Posteriormente se homogeneizaron y se tamizaron por malla 2,0 mm.

Se extrajo la materia orgánica macroscópica de las muestras de suelo y, después, se determinó el C orgánico del suelo (COS) por combustión seca (*TOCA*), el N total (Nt) usando semimicro Kjeldahl, pH en agua con relación 1:2, el P disponible según Bray 1 y los micronutrientes extraíbles en *DTPA* (Page, 1982).

Los resultados se sometieron a un análisis de varianza bifactorial ($p \leq 0.05$) entre el tipo de manejo y el año para cada nivel de profundidad, además se realizó un análisis de correlación entre el pH, COS, Nt, P Bray y los cuatro micronutrientes estudiados.

Cuadro 1. Características de los tratamientos agronómicos bajo estudio.

Adiciones anuales (Mg ha ⁻¹ a ⁻¹)	Año	Manejos agronómicos			
		Tradicional (Tt)	Orgánico (To)	Trad. mejorado (Tm)	Año y Vez (Tb)
Cultivo por año	2002	haba ^a	haba y veza ^b	haba y veza	barbecho
	2003	avena ^c	avena/veza ^d	avena/veza	avena
	2004	asociación maíz-frijol ^e	asociación maíz-frijol	asoc. maíz-frijol +cobertura con residuos cosecha ^g	barbecho
Fertilización total (N-P-K)	2002	40-30-14	15 EB ⁶	60-96-40	0-0-0
	2003	60-40-0	15 composta	80-40-0	60-40-0
	2004	140-100-0	10 composta + 2 gallinaza	140-100-0	0-0-0

^a*Vicia faba*; ^b*Vicia villosa*; ^c*Avena strigosa*; ^dasociadas; ^e*Phaseolus vulgaris*, hábito indeterminado o de guía asociado con maíz; ^fEB: Estiércol bovino; ^gCobertura de residuos de trigo: 4 Mg MS ha⁻¹.

Resultados y discusión

En el Cuadro 2 se muestran los resultados de las propiedades físicas y químicas obtenidos en las cuatro parcelas experimentales y en el Cuadro 3 los resultados del análisis de varianza.

En 2003 se aplicó en las parcelas 5 Mg ha⁻¹ de CaCO₃, con lo que el pH incrementó como media 1.6 unidades de 0-10 cm, 1.3 de 10-20 cm y 0.4 de 20-40 cm. El mayor efecto se dio en la capa arable, disminuyendo en intensidad con la profundidad. El tratamiento Tb fue el más influenciado, aumentando su pH en dos unidades en la capa de 0-10 cm y 1.6 unidades en la de 10-20 cm.

Cuadro 2. Propiedades físico-químicas y químicas de las parcelas experimentales

Manejo	pH (H ₂ O)		COS (mg/g)		Nt (mg/g)		C/N		P Bray		Micronutrientes (mg/kg)							
	2002	2004	2002	2004	2002	2004	2002	2004	2002	2004	Fe		Mn		Cu		Zn	
											2002	2004	2002	2004	2002	2004	2002	2004
Profundidad 0-10 cm																		
Tradicional	4.0	5.5	18.3	16.9	1.5	1.3	11.9	13.2	<2	3.9	22.0	18.0	286	84.0	0.6	0.2	0.8	0.7
D.s.	0	0.2	0.6	0.8	0	0	0.6	0.6	*	0.7	1.4	2.4	21	10.0	*	0.1	0.1	0.3
Mejorado	4.1	5.4	17.8	17.9	1.4	1.3	13.5	13.6	<2	6.5	15.0	15.5	245	84.0	0.6	t	0.6	0.6
D.s.	0.1	0.1	0.8	1.6	0.1	0.1	0.6	0.5	*	0.9	2.8	0.7	*	5.7	0.6	*	0.3	0.1
Orgánico	4.0	5.6	19.9	20.5	1.6	1.5	13.1	13.4	<2	5.5	20.5	21.0	221	95.0	0.6	0.2	0.6	0.8
D.s.	0	0.2	0.6	0.7	0.0	0.1	0.6	0.7	*	0.9	0.7	2.9	4	19.3	0.1	0.1	0.1	0.0
Año y vez	4.0	6.0	19.6	18.9	1.6	1.3	12.1	14.5	<2	3.4	20.0	21.0	216	85.0	0.6	0.2	0.8	0.9
D.s.	0	0.2	0.1	0.8	0.0	0.1	0.1	0.7	*	0.6	*	2.0	40	8.5	0.2	0.1	0.3	0.4
Media	4.0	5.6	18.9	18.6	1.5	1.4	12.7	13.7	<2	4.8	19.4	18.9	242	87.0	0.6	0.2	0.7	0.8
D.s.	0	0.3	1.0	1.5	0.1	0.1	0.8	0.6	*	1.4	3.0	2.7	31.9	5.4	0.0	0.0	0.1	0.1
Profundidad 10-20 cm																		
Tradicional	4.2	5.3	13.6	16.8	1.2	1.3	10.7	13.3	<2	3.3	14.5	18.5	161	92.8	0.9	0.3	0.4	0.5
D.s.	0.1	0.1	0.3	0.8	0.0	0.1	1.4	0.4	*	0.6	0.7	3.1	11	15.6	0.4	0.1	0.2	0.1
Mejorado	4.3	5.3	13.3	17.3	1.1	1.1	12.6	17.6	<2	4.5	16.0	16.8	92	96.0	0.9	0.1	0.4	0.6
D.s.	0.1	0.2	1.1	1.2	0.1	0.3	1.1	5.4	*	1.0	*	2.8	8	13.0	0.2	0.1	0.1	0.1
Orgánico	4.2	5.6	13.4	18.9	1.2	1.4	11.8	13.4	<2	4.3	11.0	16.0	70	81.0	0.1	t	0.3	0.8
D.s.	0.0	0.4	0.6	0.5	0.2	0.1	0.9	0.5	*	1.1	2.8	1.0	16	13.2	0.1	*	0.1	0.3
Año y vez	4.2	5.8	15.1	17.9	1.3	1.2	11.6	14.4	<2	3.8	12.0	20.3	111	78.0	0.5	t	0.3	0.6
D.s.	0.1	0.6	0.8	1.2	0.0	0.1	0.7	0.2	*	1.3	4.2	4.1	21	8.0	0.2	*	0.0	0.3
Media	4.2	5.5	13.9	17.8	1.2	1.2	11.7	14.7	<2	4.0	13.4	17.9	108	86.9	0.6	0.2	0.3	0.6
D.s.	0.1	0.2	0.8	0.9	0.1	0.1	0.8	2.0	*	0.6	2.3	1.9	38.9	8.8	0.4	0.1	0.1	0.1
Profundidad 20-40 cm																		
Tradicional	5.4	5.8	7.1	8.9	0.8	0.8	8.8	11.8	<2	1.3	5.5	5.3	23.5	17.3	t	t	0.2	0.3
D.s.	0.1	0.1	0.5	1.0	0.0	0.1	0.6	0.5	*	0.2	2.1	0.6	2.1	5.9	*	*	0.1	0.3
Mejorado	5.3	5.6	8.4	11.4	0.6	1.0	9.5	11.2	<2	1.9	5.5	8.8	28.5	55.3	t	t	0.1	0.6
D.s.	0.1	0.2	*	1.5	0.3	0.2	1.1	*	0.7	0.7	3.2	7.8	11.0	*	*	0.0	0.4	
Orgánico	5.3	5.8	9.5	11.4	0.9	1.0	10.1	11.9	<2	1.5	6.5	6.3	21.0	23.3	t	t	0.2	0.2
D.s.	0.1	0.1	1.7	1.0	0.1	0.1	0.7	1.0	*	0.3	2.1	0.6	*	5.7	*	*	0.1	0.1
Año y vez	5.3	5.7	7.8	8.8	0.9	0.8	9.2	11.5	<2	1.0	5.5	6.5	25.0	26.0	t	t	0.2	0.2
D.s.	0.1	0.2	0.6	1.3	0.1	0.1	1.4	0.9	*	0.1	0.7	0.7	5.7	8.5	*	*	0.1	0.2
Media	5.3	5.7	8.2	10.1	0.8	0.9	9.4	11.6	<2	1.4	5.8	6.7	24.5	30.5	t	t	0.1	0.3
D.s.	0.0	0.1	1.0	1.5	0.1	0.1	0.6	0.3	*	0.4	0.5	1.5	3.1	16.9	*	*	0.0	0.2

D.s.: Desviación estándar

Tras 3 años de cultivo el valor medio del COS se mantuvo constante de 0 a 10 cm de profundidad e incrementó notablemente de 10 a 20 cm (aumento de 3.9 mg kg⁻¹). De los tratamientos destaca el To, particularmente en la segunda profundidad (donde el COS incrementó de 13.4 a 18.9 mg kg⁻¹). La probable explicación del aumento del COS en este tratamiento y profundidad está asociado a la ocurrencia de mayor mineralización de los restos orgánicos añadidos e incorporados al suelo y a la mayor temperatura del suelo, que generalmente ocurre cuándo se maneja una cobertura.

El Nt mostró una tendencia a disminuir en los 10 primeros cm, sobre todo en el Tt y Tb, lo que apoya la hipótesis anterior, puesto que al mineralizarse el N orgánico a nitratos es rápidamente lixiviado o absorbido. Entre 10-20 y 20-40 cm los contenidos de Nt se mantuvieron sin cambios significativos. Esto concuerda parcialmente con lo expuesto por Tiessen y Stewart (1983) y Cambardella y Elliot (1992), quienes lo atribuyen a la demanda que hace el cultivo de este elemento.

Esa pérdida diferencial de N causa que la relación C/N aumente en todos los tratamientos y en las tres profundidades consideradas. El mayor aumento, como era de esperar, se da en la profundidad 10-20 cm, donde el COS experimenta un mayor incremento manteniéndose el Nt. El manejo To no acusó

tanto este proceso, presentando menores incrementos en la razón C/N, que son elevadas en Tb y, sobretodo, en Tm.

El P extraíble (Bray 1) aumentó en todos los tratamientos en las profundidades de 0-10 y 10-20, siendo menos perceptible dicho aumento en la profundidad 20-40 cm. Sobresalen los manejos Tm y To. Tal efecto fue atribuido a la entrada de P en estos dos últimos tratamientos; además, el incremento de pH provocado por efecto del encalado se permite la solubilización de fosfatos previamente no disponibles.

Un año después del encalado el Mn asimilable (el más móvil de los micronutrientes) experimentó un decrecimiento de dos tercios (242 a 87 mg kg⁻¹) y un quinto (108 a 86.9 mg kg⁻¹) de su concentración original en 0-10 cm y 10-20 cm, respectivamente, por acción de éste. De acuerdo con Mengel y Kirkby (1978) los niveles de Mn asimilable edáfico dependen, principalmente, de las reacciones de oxidoreducción, por lo que todos los factores que influyen en ese proceso tienen impacto sobre su disponibilidad. Estos factores son el pH (encalado), contenido de COS, actividad microbiana y humedad del suelo. El Mn²⁺ es muy móvil (v. g.: por un anegamiento temporal) y puede ser fácilmente movilizado en forma divalente; pero en condiciones muy secas (típico de los climas de dos estaciones) los compuestos edáficos de Mn pueden ser irreversiblemente deshidratadas (pisolitos) y, por tanto, volverse irreversiblemente no disponibles.

La concentración del Fe asimilable se mantuvo sin cambios en las profundidades de 0-10 cm y 20-40 cm; sin embargo, de 10 a 20 cm se observó un aumento significativo (de 13.4 a 17.9 mg kg⁻¹), principalmente con los tratamientos To y Tb que incrementaron el Fe extraíble en 5 y 8 mg kg⁻¹, respectivamente, probablemente debido a las adiciones orgánicas. También el Zn asimilable aumentó significativamente de 10 a 20 cm de profundidad, sobre todo con esos dos manejos (0.3 a 0.6 mg kg⁻¹, en promedio). Por tanto, la mineralización de la MOS pudo haber influido en la disponibilidad de estos dos micronutrientes en los tratamientos To y Tb por acomplejamiento del Fe y Zn.

Los valores de Cu resultaron ser muy bajos y con todos los tratamientos se produjo una disminución media de Cu de 0.4 mg kg⁻¹. Esto podría indicar una posible futura deficiencia de este elemento para los cultivos.

La relación entre la disponibilidad de micronutrientes con otros parámetros edáficos (pH, COS, Nt y P asimilable) se muestra en el Cuadro 4. En general, se confirma la influencia del pH y la MOS en la asimilabilidad de todos los elementos edáficos.

En general, la concentración de los micronutrientes extraíbles baja conforme aumenta la profundidad del suelo, en el mismo sentido en el que disminuye el COS y el Nt. Según Harmsen y Vlek (1985) y Prasad y Sinha (1982) la mineralización del COS por la biomasa microbiana libera compuestos orgánicos que pueden formar complejos solubles con dichos micronutrientes.

Cuadro 3. Análisis de varianza bifactorial ($p \leq 0.05$) de acuerdo al tipo de manejo y año, para la profundidad 0-10 cm y 10-20 cm (* = diferencias significativas)

	pH	COS	Nt	C/N	P Bray	Fe	Mn	Cu	Zn
0-10 cm									
Manejo	*	*			*				
Año	*		*	*	*		*	*	
Manejo x año	*			*	*		*		
10-20 cm									
Manejo		*							
Año	*	*		*	*	*		*	*
Manejo x año							*	*	

La concentración nutrimental en la capa de 20-40 cm no mostró cambios sustanciales por efecto de los tratamientos, los cuales, en el tiempo de estudio, quedaron reducidos a la zona de influencia de la aradura (0-20 cm).

Aunque las altas aplicaciones de fertilizantes y la explotación intensiva del terreno pueden llevar a problemas de deficiencia de micronutrientes en el cultivo, en este trabajo no se observó dicha deficiencia, excepto para el Cu.

Cuadro 4. Correlaciones entre la disponibilidad de micronutrientes, el pH, COS, Nt y P asimilable

<i>r</i>	pH	COS	Nt	P Bray	Fe	Mn	Cu	Zn
pH	1,0 (71)	-0,127 (69)	-,321** (71)	-0,245 (63)	-0,078 (62)	0,520** (59)	-0,781** (61)	-0,033 (59)
COS	-0,127 (69)	1 (69)	0,923** (69)	0,825** (62)	0,927** (60)	0,577** (57)	0,246 (59)	0,742** (57)
Nt	-0,321 ** (71)	0,923** (69)	1,0 (71)	0,79 ** (63)	0,865** (62)	0,362** (59)	0,428** (61)	0,672** (59)
P (Bray)	-0,245 (63)	0,825** (62)	0,791** (63)	1 (63)	0,746** (54)	0,488** (52)	0,329* (53)	0,653** (51)
Fe	0-,078 (62)	0,927** (60)	0,865** (62)	0,746** (54)	1 (62)	0,607** (57)	0,271* (55)	0,754** (54)
Mn	0,520** (59)	0,577** (57)	0,362* (59)	0,488** (52)	0,607** (57)	1,0 (59)	-0,581** (52)	0,488** (51)
Cu	-0,781** (61)	0,246 (59)	0,428** (61)	0,329* (53)	0,271* (55)	-0,581** (52)	1 (61)	0,173 (51)
Zn	-0,033 (59)	0,742** (57)	0,672** (59)	0,653** (51)	0,754** (54)	0,488** (51)	0,173 (51)	1,0 (59)

* Correlación significativa a nivel 0.05 (bilateral); ** Correlación muy significativa a nivel 0.01 (bilateral). Valor de N entre paréntesis

Conclusiones

El manejo de un suelo *Acrisol* con encalado y, en algún caso, con aplicación de residuos de cosecha influyó en la disponibilidad de microelementos, principalmente en los primeros 20 cm de profundidad, y en particular, asociado a los incrementos de pH y de COS en el corto periodo de 2 años. En contraste, la profundidad 20-40 cm no se vio afectada por los tratamientos.

La mineralización de la MOS parece ser más intensa en superficie (0-10 cm), produciendo una pérdida de N que tiene como consecuencia la elevación de la razón C/N.

Esa mineralización de la MOS sólo aportó Fe y Zn en la profundidad 10-20 cm, particularmente en los manejos To y Tm.

Como sucede naturalmente, los contenidos de Mn asimilable fueron considerablemente mayores que los de Fe, Cu y Zn.

Se redujo la disponibilidad de Mn. El incremento de pH observado no afectó teóricamente la disponibilidad de Fe, Zn y Cu, aunque este último micronutriente tiene valores muy bajos e incluso decreció. La mineralización de la MOS parece ser responsable del incremento de las concentraciones de Fe y Zn.

Los tratamientos To y Tm parecen ejercer una influencia positiva en los contenidos nutrimentales; sin embargo, se requiere de mayores aportes en el tiempo o producir otras fuentes nutrimentales de mayor calidad (sobre todo respecto a Cu) a los generalmente añadidos por el productor para asegurar un abastecimiento adecuado para rendimientos óptimos.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Unión Europea la financiación de esta investigación a través del Proyecto *REVOLSO* (Programa *INCO* ICA4-CT-2001-10052); también al propietario, personal técnico y colaboradores en el muestreo y análisis de las parcelas.

Bibliografía

- Cambardella, C.A. y E. T. Elliott. 1992. Particulate soil organic-matter changes across a grassland cultivation séquense. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56: 777-783.
- Etchevers, J.D., C. Prat, C. Balbontín, M. Bravo, M. Martínez. 2006. Influence of land use on carbon sequestration and erosion in Mexico, a review. *Agronomy for Sustainable Development* 26: 21-28.

- Etchevers, J.D., R. M. López, C. Zebowski y D. Peña. 1992. Características químicas de tepetates de referencia de los estados de México y Tlaxcala, México. *Terra* 10 (No. especial): 171-177.
- Harmsen, K. y P.L.G. Vlek. 1985. The chemistry of micronutrients in soils. *Fertilizer Research*. 7: 1-42.
- Kanwar, J.S. y L. J. Youngdahl. 1985. Micronutrient needs of tropical food crops. *Fertilizer Research*. 7: 43-67.
- Lindsay, W. L. 1974. Role of chelation in micronutrient availability. En: *The plant root and environment*. E. W. Carson. University of Virginia. Charlottesville. Pp. 507-524.
- Mengel, K y E. A. Kirkby. 1978. *Principles of Plant Nutrition*. International Potash Institute. Berna, Switzerland.
- Page, A.L. (ed.) 1982. *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbial Properties*. 2ª edn. Agronomy 9. American Society of Agronomy, Madison, WI. 1160 pp.
- Prasad, B. y N.P. Sinha. 1982. Changes in the status of micronutrients in soil with long term applications of chemical fertilizers, lime, and manure. *Plant & Soil*. 64: 437-441.
- SEMARNAT-CP. 2001/2002. *Evaluación de la degradación del suelo causada por el hombre en la República Mexicana*. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, México, D.F.
- Tiessen, H. y J.W.B. Stewart. 1983. Particle-size fractions and their use in studies of soil organic matter: II. Cultivation effects on organic matter composition in size fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47: 509-514.

INFLUENCIA DE LA DEGRADACIÓN DE LOS SUELOS VOLCÁNICOS MEJICANOS EN LA POBLACIÓN MICROBIANA

Silvia Pajares¹, Ronald Ferrera-Cerrato² y Juan F. Gallardo¹.

¹C. S. I. C., Aptado. 257, Salamanca 37071 (España).

²I. R. N., Colegio de Postgraduado dlopez@strix.ciens.ucv.vede Montecillo, Texcoco 56230 (México).

Correspondencia a: <spajares@colpos.mx>.

Influence of the degradation of the volcanic soils on the microbial population

Abstract

Total and specific micro-organisms were determined through the serial dilution technique in a *catena* of volcanic soils located in the Mexican Neo-volcanic Ridge to study the existing relationship between microbial abundance, classified by groups, and the level of degradation of these soils. Microbial population was limited in the most eroded soil, while the better-conserved soils had a high microbial abundance. The month of sampling also influenced on the soil microbiology, appearing the higher values in the month with the highest rainfall (August).

Key words: Mexican Neo-volcanic Ridge, Catena, Tepetate, Microbial groups.

INTRODUCCIÓN

La degradación de los suelos es uno de problemas ambientales más serios en el mundo porque amenaza la agricultura, la biodiversidad y el medio ambiente. En Méjico el 80% de su superficie se encuentra sometida a algún grado de erosión y/o degradación. Se calcula que más de 40 millones de hectáreas han sido totalmente erosionadas, mayormente en laderas, quedando al descubierto horizontes cementados o endurecidos, que son conocidos con el nombre de *tepetates* (Trueba, 1995). Estas capas endurecidas tienen un alto potencial de escorrentía superficial y muy bajas tasas de infiltración que las hace muy susceptibles a la erosión hídrica (Prat *et al.*, 1997).

Por otro lado, los microorganismos juegan un papel fundamental en los agroecosistemas, en especial en la nutrición de las plantas, debido a sus múltiples actividades metabólicas como son la fijación de N, biotransformación de la materia orgánica del suelo (MOS), síntesis de humus y formación de la estructura del suelo (Ferrera-Cerrato, 1992; Nannipieri *et al.*, 2002). No se ha demostrado una relación entre diversidad y funcionalidad en las comunidades microbianas del suelo, pero el conocimiento de la composición de las comunidades puede ser importante para determinar las relaciones de los procesos en el suelo (Leckie, 2005). Las poblaciones de microorganismos del suelo se mantienen constantes si éste se mantiene sin cambios. Al modificar la vegetación y las características edáficas de los sistemas la situación de los microorganismos cambia, ya que las plantas son la principal fuente de sustratos energéticos para el suelo.

Estudios anteriores sobre degradación de suelos muestran que los microorganismos edáficos son indicadores sensibles a las condiciones presentes en un ecosistema (Müller *et al.*, 2001; Smit *et al.*, 2001; Mabuhay *et al.*, 2003). Los microorganismos son indudables controladores de la fertilidad y productividad de los ecosistemas. A pesar de la importancia innegable de las funciones de los microorganismos en el suelo generalmente constituyen una parte poco estudiada en el subsistema suelo (Anand *et al.*, 2003).

MATERIALES Y MÉTODOS

Zonas de estudio

El trabajo se llevó a cabo en una toposecuencia de suelos de origen volcánico ubicada en el eje Neovolcánico mejicano, concretamente en el volcán del Tláloc (Estado de México, 19° 27' N; 98° 46'

O). Las asociaciones forestales son: Pino-encino (PE), pastizal culminal (PC), pino reforestado (PR), tepetate desnudo (TD), cuyo concepto ha sido descrito por Etchevers *et al.* (2004), en un área muy erosionada, y formaciones halófitas del ex-lago de Texcoco (LT). Estos sitios se sitúan a 3000, 2950, 2700, 2650 y 2220 m s.n.m., respectivamente. El clima es templado subhúmedo, fluctuando las temperaturas medias anuales entre 12 y 18 °C. La precipitación media anual oscila entre 700 y 1000 mm a⁻¹, concentrándose las lluvias en verano. Los suelos son *Andosoles* (PE), *Luvisoles* (PC), *tepetates* (PR y TD) y sedimentos del ex-lago Texcoco desecado (LT).

Muestras de suelo y análisis

En los cinco lugares de muestreo se recolectaron 10 submuestras de suelo para elaborar una muestra compuesta en Junio (inicio de la época de lluvia) y en Agosto (en plena época de lluvia) de 2004. Las muestras se tomaron con una barrena a una profundidad de 0-15 cm y se recogieron en bolsas de plástico (previamente desinfectadas con alcohol). Se llevaron al laboratorio donde se midió su contenido de humedad y se guardaron a 4 °C. Al día siguiente se procesaron mediante la técnica de dilución decimal seriada y vaciado en placa con medio selectivo para cada grupo microbiano (Zuberer, 1994), con tres repeticiones por dilución.

Se utilizó medio de cultivo selectivo para los microorganismos totales y específicos para los demás microorganismos. En el caso de las bacterias totales se utilizó como medio de cultivo agar nutritivo (Wollum, 1982); para los hongos totales el de Martín (Wollum, 1982) y para los actinomicetos el de Czapeck (Jonson y Curl, 1972). Para las bacterias y hongos amilolíticos se utilizó el medio de cultivo empleado por Ferrera-Cerrato (1977); para las bacterias y hongos proteolíticos también el empleado por Ferrera-Cerrato (1977); para los hongos ligniolíticos el propuesto por Subba (1982), para los lipolíticos el de Harrigan y Mc Cance (1966) y para los celulolíticos totales el propuesto por Pochon y Tardieux (1962).

RESULTADOS Y DUSCUSIÓN

Las principales características de los suelos estudiados se muestran en la Tabla 1.

La textura del sedimento del LT es fino-arenosa, mientras que la del TD es franco-arenosa. El suelo del PR tiene una textura arcillosa y los de ZC y PE franca.

Los valores de pH de los sitios de estudio variaron de ligeramente ácido en PC y PE a básico en el TD y alcalino en el LT. Los valores del porcentaje de saturación (PSB) son siempre superiores al 50 %, decreciendo al subir en altura.

En cuanto a las propiedades bioquímicas los contenidos de COS y Nt varían mucho y en sentido creciente al subir en la catena.

En la Tabla 2 se muestran las medias y las desviaciones estándares de los distintos grupos microbianos estudiados a lo largo de la toposecuencia.

Tabla 1. Principales características de los suelos de la Toposecuencia

Sitios (Agosto, 2004)	LAGO	TEPETATE	PINAR	ZACATE	PINAR+ENCINAR
Parámetros	(LT)	(TD)	(PR)	(PC)	(PE)
Da (g/cm ³)	1.2	1.4	1	0.9	0.7
Arena gruesa (%)	15.2	16.6	8.1	6.2	6.6
Arena fina (%)	56.7	33.5	21.5	30.7	29.8
Limo grueso (%)	9.5	11.6	7.4	10.7	12.3
Limo fino (%)	10.6	22.7	27.2	24	23.7
Arcilla (%)	6.3	15.7	34.2	23	18
pH H ₂ O (1:2)	9.1	7.6	6.7	5	6.3
CIC (cmol/kg)	26.5	21	27.9	25.1	33.7
PSB (%)	100	96.1	80.8	62	75.6
COS (mg/g)	10.1	0.8	9.9	32.7	55.2
Nt (mg/g)	0.53	0.13	0.52	2.2	3.3
C/N	19.1	6.2	19	14.8	16.7

En relación con la diversidad microbiana se observa que el horizonte superficial de la zona erosionada (TD) presenta una significativa menor población microbiana con respecto a los otros suelos de la toposecuencia. Esto se debe a que se trata de un substrato sedimentario desnudo, sin cubierta vegetal, que se caracteriza por su baja disponibilidad de reserva carbonada y N y por tener horizontes cementados con Si soluble y CaCO₃ que disminuyen el intercambio gaseoso produciendo una atmósfera anaerobia que hace que el número de microorganismos en el suelo sea escaso.

El suelo con mayor población microbiana es el ZC, debido a que el pastizal (con mayor densidad de raíces) de este lugar es autóctono y poco alterado, por lo que el suelo se comporta como un sistema dinámico estable (*climax*). Además, los exudados de las raíces de las herbáceas hacen que la población microbiana sea mayor en este suelo.

Durante el periodo de lluvia en el que se llevó a cabo este Estudio se observan grandes fluctuaciones en la abundancia de algunos de los grupos microbianos en las distintas zonas del transecto. La mayoría de los grupos microbianos aumentaron significativamente su número en el mes de Agosto (periodo de máximas lluvias) con respecto al mes de Junio (periodo inicial de lluvias). Por tanto, es de esperar que en la estación seca aparezca a una menor cantidad de colonias. Esto muestra que las poblaciones microbianas son fácilmente afectadas por cambios climáticos y disponibilidad de nutrientes.

Tabla 2. Medias y desviación estándar de los microorganismos en los suelos de la toposecuencia

Suelo (2004) Microorganismos en suelo seco	LAGO (LT)	TEPETATE (TD)	PINO (PR)	ZACATE (ZC)	PINO-ENCINO (PE)
BACT TOTALES (UFC x 10 ⁷)					
Junio	3074 ^a (620)	0.1 ^b (0.0)	5.6 ^d (0.5)	1553 ^f (257)	109 ^h (13)
Agosto	3972 ^a (521)	0.6 ^c (0.1)	19.5 ^e (2.4)	649 ^g (103)	56 ⁱ (7)
HONGOS (UFC x 10 ³)					
Junio	138 ^a (17)	0.7 ^c (0.3)	45.1 ^d (1.5)	498 ^f (38)	28.6 ^g (6.1)
Agosto	324 ^b (23)	0.6 ^c (0.1)	17.5 ^e (1.8)	116 ^a (10)	104 ^a (14)
ACTINOMICETOS (UFC x 10 ⁴)					
Junio	1648 ^a (394)	3.8 ^b (0.6)	335 ^d (42)	747 ^e (73)	775 ^e (153)
Agosto	2037 ^a (339)	50.0 ^c (13.6)	338 ^d (50)	3373 ^f (422)	3395 ^f (745)
LIPOLÍTICOS (UFC x 10 ⁴)					
Junio	232 ^a (28)	0.5 ^b (0.1)	97 ^d (33)	1233 ^f (263)	708 ^e (76)
Agosto	292 ^a (34)	19.3 ^c (6.6)	568 ^e (99)	1624 ^f (138)	656 ^e (89)
CELULOLÍTICOS (UFC x 10 ⁵)					
Junio	1911 ^a (298)	2.7 ^c (2.0)	45 ^d (2.7)	1685 ^a (443)	168 ^e (40)
Agosto	853 ^b (160)	1.5 ^c (0.4)	286 ^e (63)	4972 ^f (1204)	785 ^b (92)
LIGNOLÍTICOS (UFC x 10 ³)					
Junio	1.0 ^a (0.3)	0.0 ^c (0.0)	9.4 ^b (6.6)	585 ^{de} (450)	4.1 ^{ab} (3.8)
Agosto	16.7 ^b (2.3)	0.0 ^c (0.0)	131 ^d (21)	943 ^e (87)	173 ^d (21)
AMILOLÍTICOS (NMP x 10 ⁴)					
Junio	13.0 ^a (1.5)	4.4 ^c (1.0)	293 ^d (87)	21.3 ^b (4.2)	503 ^e (176)
Agosto	22.8 ^b (1.3)	3.0 ^c (0.5)	76 ^d (8.9)	85.6 ^d (13.1)	1606 ^f (233)
PROTEOLÍTICOS (NMP x 10 ⁵)					
Junio	270 ^a (13)	0.9 ^b (0.3)	121 ^c (20)	310 ^{ae} (48)	71 ^f (9.3)
Agosto	290 ^a (17)	1.1 ^b (0.1)	225 ^d (12)	370 ^e (28)	237 ^{ad} (28)

Medias por tipo de suelo y época de muestreo con misma letra son estadísticamente iguales (Tukey $p \leq 0.05$) (desviaciones estándares en paréntesis). UFC: Unidades formadoras de colonias; NMP: Número más probable.

a) Bacterias totales.- En los dos meses transcurridos las bacterias aumentaron su número en el TD y en el PR (por un incremento de la humedad edáfica); en cambio disminuyeron en los suelos ZC y PE, debido a que muchos de estos microorganismos, al aumentar su actividad, liberan sustancias antibióticas que inhiben el crecimiento de otros microorganismos. Hay que señalar el elevado número de UFC en el LT y en el ZC, debido al efecto rizosférico producido por los exudados de las raíces de las herbáceas

que recubren estos dos suelos (Clarholm y Rosswall, 1980). Por otra parte, en el LT este número es más alto de lo que cabría esperar (ya que se trata de un suelo alcalino), probablemente debido a que los microorganismos específicos están adaptados a las condiciones particulares de este suelo y tienen una alta regulación osmótica y que el muestreo se realizó en época húmeda y la lluvia podría haber lavado las sales hasta por debajo de los -20 cm de profundidad, posibilitando una mayor vida microbiana.

b) Hongos totales.- La distribución y abundancia de los hongos está determinada por la disponibilidad de substratos carbonados oxidables (Tate, 2000). Por ello, los menores valores para este grupo se obtuvieron en el TD. Por otro lado, hay que destacar el alto número de UFC de hongos totales que se detectaron en el LT, que podría ser atribuido a la posible presencia de macromicetos que desarrollan cuerpos fructíferos que se expanden en el suelo. El mejoramiento del estado de humedad del suelo favorece un incremento de hongos; la disminución de UFC de este grupo durante la época de lluvia en los suelos de PR y ZC se puede explicar por una competencia con bacterias y actinomicetos.

c) Actinomicetos.- Este grupo microbiano se desarrolla mejor en áreas alcalinas y se detectan con más dificultad en suelos ácidos y húmedos, donde se manifiestan otros microorganismos más fácilmente; por ello, llama la atención el alto número de actinomicetos en el PE, ya que se trata de un ambiente poco favorable para su crecimiento. Tras dos meses de lluvia los actinomicetos aumentaron significativamente su número en el TD, el ZC y el PE, mientras que en los otros dos suelos se mantuvieron sin cambios significativos.

d) Lipolíticos.- Este grupo se encuentra en mayor cantidad en el ZC, seguido por el PE y el PR, debido a que estos suelos se encuentran cubiertos por hojarasca. Por otro lado, los lipolíticos aumentaron su número significativamente en el TD y en el PR en el transcurso de los dos meses estivales, mientras que en los otros suelos se mantuvieron sin diferencias.

e) Celulolíticos.- El mayor número de UFC de celulolíticos se da en el ZC, seguido del LT, que son los suelos con pastizal y, por tanto, con las condiciones más favorables para el crecimiento de estos microorganismos: Las plantas que recubren estos suelos contienen gran cantidad de celulosa y otros carbohidratos que estimulan la velocidad de destrucción de la celulosa (Kurka *et al.*, 2001). La actividad celulolítica en PE puede deberse fundamentalmente a hongos filamentosos que forman asociaciones de micorrizas con árboles en este ecosistema (Pennanen *et al.*, 2001). En cuanto a la época, los celulolíticos aumentaron significativamente su número en el PR, el ZC y el PE durante estos meses de lluvia. Se ha demostrado que la actividad celulolítica está correlacionada positivamente con el contenido de humedad de la hojarasca (Joshi *et al.*, 1993).

f) Ligninolíticos.- Los suelos de PE y PR presentan una elevada actividad ligninolítica, debido a que las especies leñosas de estas zonas contienen grandes cantidades de lignina; pero la mayor actividad se da en el ZC, ya que los pastos de la zona aportan gran cantidad de polisacáridos. Esto puede ser debido a que en este suelo es donde se concentra mayor cantidad de hongos totales con respecto a los otros suelos de la catena, de los cuales una gran parte serían ligninolíticos. Por otro lado, en el TD no se detectaron colonias de hongos ligninolíticos debido a la ausencia de vegetación en este depósito sedimentario. De Junio a Agosto la actividad ligninolítica se incrementó de manera significativa en los suelos de LT, PR y PE, favorecida por el incremento de lluvias durante el verano.

g) Amilolíticos.- Muchas bacterias, hongos y actinomicetos poseen la capacidad de hidrolizar el almidón y la heterogeneidad fisiológica de la flora activa sugiere que la descomposición puede efectuarse en diversos ambientes. Por ello, este grupo se encuentra de manera más o menos abundante en casi todos los suelos de la toposecuencia, aunque más en las zonas con mayor cobertura vegetal y donde se puede recibir más hojarasca al suelo (PR, ZC y PE). En el transcurso de esos dos meses los amilolíticos aumentaron significativamente en el LT, el ZC y el PE, mientras que disminuyeron en el PR, debido posiblemente a la competición y aparición de sustancias antibióticas de otros microorganismos.

h) Proteolíticos.- La actividad proteolítica es prácticamente similar en todos los suelos de la toposecuencia, salvo en el TD, donde los valores son mucho más bajos. En cuanto a los momentos de muestreo los proteolíticos sólo aumentaron significativamente en el PR y el PE durante estos dos meses de lluvia.

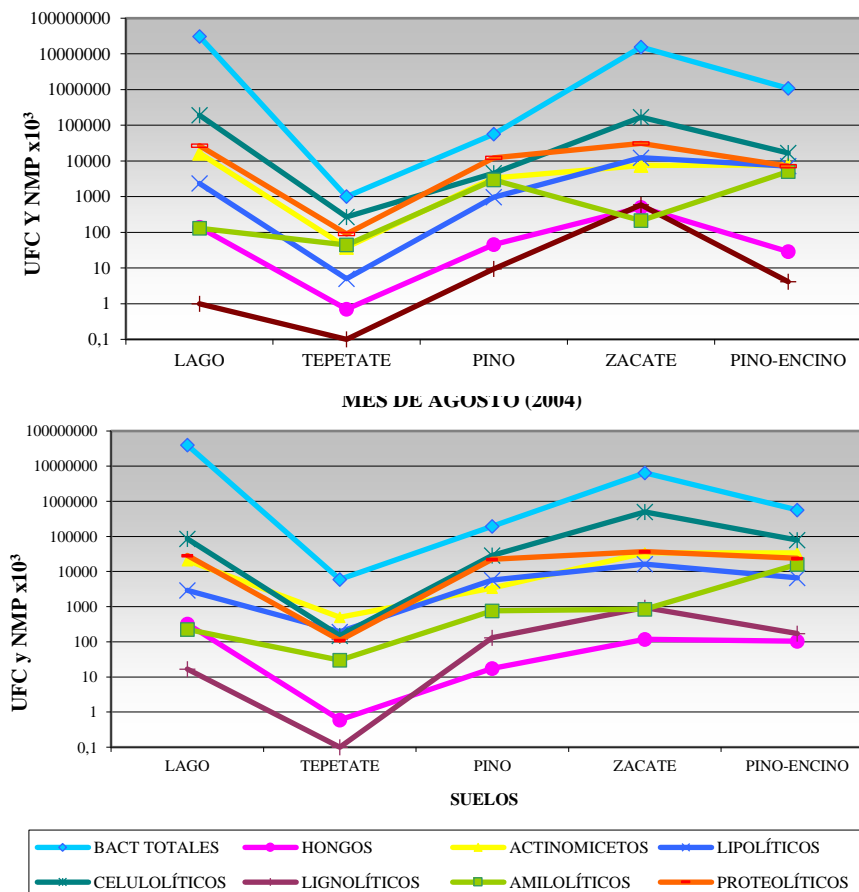
Abundancia microbiana en la toposecuencia.- La Fig. 1 muestra la evolución de la microbiología en conjunto durante los meses de Junio y Agosto (2004) a lo largo del transecto. Se puede observar que el TD (área erosionada) tiene la menor abundancia microbiológica, mientras que el ZC es el que tiene mayor cantidad de colonias microbianas por tratarse de una zona cubierta por vegetación herbácea poco

alterada por el hombre. En el LT algunos grupos microbianos son abundantes posiblemente debido a la presencia de grupos adaptados a las condiciones salinas de la zona.

Por otra parte, se puede apreciar que la abundancia y composición microbiana varía de un mes a otro; por consiguiente, la temperatura y, sobre todo, la humedad (mayor en Agosto) influyen considerablemente en el desarrollo microbiano. La diferencia altitudinal es otro factor a tener en cuenta, ya que a medida que se asciende la pluviometría es mayor (y disminuye la temperatura) y los suelos permanecen más tiempos con una humedad óptima.

El efecto de la vegetación también es importante; la microbiología es escasa en el TD, donde el substrato sedimentario se encuentra desprovisto de vegetación. En cambio, en el ZC y el LT hay un importante efecto rizosférico producido por los exudados radicales del pastizal que cubren estos suelos, creando un medio enriquecido con microorganismos. En el PE, y también en el ZC, las entradas de nutrientes a través de la hojarasca depositada en estos suelos favorecen una mayor abundancia de microorganismos. En el PR la vegetación no es tan abundante como en los suelos LT, ZC y PE, además de que la profundidad de este suelo es bastante reducida (20-30 cm), lo que queda reflejado en una menor presencia microbiana.

Fig. 1. Evolución de la microbiología a lo largo de la toposecuencia
MES DE JUNIO (2004)



CONCLUSIONES

Según se desciende en altura se observan diferentes tipos de degradación (TD y LT), que ocasionan características edáficas indeseables respecto a las zonas mejor conservadas (PE y ZC) y tienen un efecto adverso sobre la biomasa microbiana, tanto en su abundancia como en su composición. La ausencia completa de cubierta del horizonte superficial y la reducida capacidad de almacenamiento hídrico en el TD contribuyen a una disminución en el contenido de humedad edáfica, agravando la situación y quedando reflejado en una menor actividad microbiana. En cambio, en las zonas que se encuentran

menos alteradas por el hombre (PE y ZC) la población microbiana es elevada. Por otro lado, algunos grupos microbianos en el LT fueron abundantes debido a que en el análisis se revelaron microorganismos que pueden estar reprimidos por la presencia de sales en la zona; también el efecto rizosférico influye considerablemente en la microbiología de este suelo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Unión Europea la financiación de esta investigación a través del Proyecto *REVOLSO* (Programa *INCO*, Ref. ICA4-CT-2001-10052) y a los técnicos del Laboratorio de Microbiología de Suelos del Colegio de Postgraduados de Montecillo (Estado. México) por la ayuda prestada en los análisis.

BIBLIOGRAFÍA

- Anand M., K.M. Ma, A. Okonski, S. Levin y D. McCreath. 2003. Characterising biocomplexity and soil microbial dynamics a smelter-damaged landscape gradient. *Sci. Total Environ.* 311: 247-259.
- Clarholm M. Y T. Rosswall. 1980. Biomass and turnover of bacteria in a forest soil and peat. *Soil Biol. Biochem.* 12: 49-57.
- Etchevers J.D., C. Hidalgo, C. Prat y P. Quantin. 2004. Tepetates of México En: *Encyclopedia of Soil Science.* Marcel Dekker., Nueva York. 1-4 Página *WEB:* www.dekker.com/servlet/product/DOI/101081EESS120017323. Fecha en Internet: 02/04/2004; verificado: 27/04/2004.
- Ferrera-Cerrato R. 1992. Papel de los microorganismos en la recuperación de suelos marginales. En: *I Simposio Internacional: Suelos Volcánicos Endurecidos (Uso y manejo de tepetates).* Colegio de Postgraduados de Montecillo (México). Terra, Número Especial 10: 408-414.
- Joshi S.R., G.D. Sharma y R.R. Mishra. 1993. Microbial enzyme activities related to litter decomposition near a highway in a sub-tropical forest of north east India. *Soil Biol. Biochem.* 25: 1763-1770.
- Kurka A.M., M. Starr, M. Karsisto y M. Salkinoja-Salonen. 2001. Relationship between decomposition of cellulose strips and chemical properties of humus layer in natural boreal forests. *Plant Soil.* 229: 137-146.
- Leckie S.E. 2005. Methods of microbial community profiling and their application to forest soils. *For. Ecol. Man.* 220: 88-106.
- Mabuhay J.A., N. Nakagoshi y T. Horikoshi. 2003. Microbial biomass and abundance after forest fire in pine forest in Japan. *Ecol. Res.* 18: 431-441.
- Müller A.K., K. Westergaard, S. Christensen y S.J. Sorensen. 2001. The effects of long-term mercury pollution on the soil microbial community. *FEMS Microbiol. Ecol.* 36: 11-19.
- Nannipieri P, E. Kandeler y P. Ruggiero. 2002. Enzyme activities and microbiological and biochemical processes in soil. En: *Enzymes in the Environment.* Marcel Dekker. Nueva York. pp: 1-34.
- Pennanen T., L. Paavolainen y J. Hantula. 2001. Rapid PCR-based method for the direct analysis of fungal communities in complex environmental samples. *Soil Biol. Biochem.* 33: 697-699.
- Prat C., A. Báez y A. Márquez. 1997. Erosión y escurrimiento en parcelas de tepetate t3 en Texcoco, México. En: *Tercer Simposio Internacional: Suelos Volcánicos Endurecidos. ORSTOM, Quito.* pp: 371-383.
- Smit E., P. Leeftang, S. Gommans, J. Van Den Broek y S. van Mil. 2001. Diversity and season fluctuations of the dominant members of the bacterial soil community in a wheat field as determined by cultivation and molecular methods. *Appl. Environ. Microbiol.* 67: 2284-2291.
- Tate III R.L. 2000. *Soil Microbiology.* John Wiley & Sons, Nueva York. 508 pp.
- Trueba C.A. 1995. Antecedentes de la conservación de suelos y perspectivas en México. En: *Simposio Universitario de Edafología.* Facultad de Ciencias, UNAM, México. Pp: 253-260.
- Zuberer, D.A. 1994. Recovery and Enumeration of Viable Bacteria. En: *Methods of Soil Analysis. Part 2: Microbial and Biochemical Properties.* Soil Sci. Soc. Am., Madison (USA). Pp: 119-144.

ACTIVIDAD DE LA ENZIMA PROTEASA EN SUELOS CAFETALEROS DEL SECTOR VITÚ, ESTADO TRUJILLO, VENEZUELA

Paolini, J., E. San Blas y H. Ramos.

IVIC, Centro de Ecología, Apdo. 21827, Caracas 1020-A (Venezuela). E-mail: jpaolini@ivic.ve

Activity of the protease enzyme in coffee soils of the Vitú Sector, Trujillo State, Venezuela.

Abstract

The proteins in soils represent a source of easily available nitrogen and their hydrolysis is catalyzed by the proteases, which can be produced by microorganisms (bacteria and fungi). Soil proteases may be immobilized by bonding to inorganic material (mainly clay minerals) or by entrapment within the humic substances. With the objective of evaluating the protease activity in two coffee agroecosystems under shade trees, surface samples were collected. We investigated type of substrate (large proteins as casein and dipeptide derivatives as benzoyl arginine amide) and its concentration, soil amount, and time of incubation. The rate of substrate hydrolysis was proportional to the soil weigh and time of incubation. In the coffee agroecosystem A were detected the highest activities for both types of proteases.

Key words: Enzymes, Proteases, Soils, Coffee.

Introducción

Las proteínas son las biomoléculas más diversas y abundantes de las células; constituyendo entre un 50 % o más de su peso seco. Su hidrólisis es catalizada por las enzimas proteasas, las cuales rompen los enlaces peptídicos y los productos de esta reacción son polipéptidos, oligopéptidos y aminoácidos (Ladd y Jackson, 1982). Las proteasas se pueden diferenciar en intra- y extracelulares. Las primeras cumplen funciones metabólicas mientras que las últimas sirven para la degradación de proteínas extracelulares. La actividad proteásica ha sido detectada en microorganismos, plantas y animales. En el suelo las proteasas están presentes en las células vivas y activas, en las células muertas, como enzimas libres y adsorbidas a los coloides minerales y orgánicos (sustancias húmicas).

Las enzimas del suelo juegan un papel importante en la descomposición y mineralización de la materia orgánica del suelo haciendo disponibles a las plantas los nutrientes esenciales para su crecimiento. Por otro lado hoy en día se consideran que las actividades enzimáticas son propiedades bioquímicas específicas que determinan la calidad del suelo ya que son indicadores sensibles a los cambios producidos por las prácticas de manejo así por ejemplo la adición de materia orgánica en forma de residuos, estiércoles y compostas y la rotación de cultivos estimulan las actividades de muchas enzimas a diferencia de otras prácticas como la labranza convencional y la adición de agroquímicos y contaminantes (metales trazas) que tienen un efecto negativo y/o inhibidor sobre ellas.

En este trabajo se realizó un estudio metodológico de la actividad proteásica de suelos tropicales bajo cultivo de café (vegetación permanente) en la región de los Andes Venezolanos. Para ello utilizamos dos tipos de sustratos: caseína (sustrato inespecífico consistente de una mezcla de fosfoproteínas de peso molecular elevado) y de N-benzoil L-arginina amida (derivado dipéptido sintético específico de proteasas alcalinas del grupo de la tripsina). En el primer caso la actividad proteásica medida será proveniente de la biomasa microbiana activa y de las enzimas asociadas a residuos celulares o a polisacáridos en cambio el segundo sustrato la actividad estará asociada a las enzimas inmovilizadas a las sustancias húmicas (Bonmatí et al., 2003).

Materiales y Métodos

El presente estudio fue realizado en dos cafetales bajo sombra del Sector Vitú, Estado Trujillo (Venezuela), a saber: Sistema A cafetal sin ninguna práctica de manejo, variedad caturra rojo y caturra amarilla de aproximadamente 10 años, con distancia entre planta de 1,0 m y Sistema B cafetal bajo manejo conservacionista, variedad caturra rojo y café criollo con edades comprendidas entre 10 y 14 años, con distancia de 1,0–1,3 m entre plantas. En cada agroecosistema se delimitaron tres parcelas de 100-m x 100-m y se colectaron tres muestras compuestas a nivel superficial (0-5 cm) por cada parcela para un total de nueve (9) muestras de suelos por agroecosistema

La determinación de la actividad caseinasa se realizó de acuerdo con el método propuesto por Ladd y Butler (1972) el cual se basa en la determinación colorimétrica, mediante la reacción de Folin-Ciocalteu, de los péptidos liberados solubles en ácido tricloroacético después de incubar el suelo con caseína a 50 °C. La actividad proteásica medida por la hidrólisis del N-benzoil-L-Arginina amida (BAA) también según el método propuesto por Ladd y Butler (1972) donde el amonio liberado obtenido durante la hidrólisis de la amida correspondiente al carboxilo terminal del BAA, después de incubar el suelo con una solución tamponada del sustrato durante noventa minutos a 40 °C. El amonio se determina colorimétricamente por el método del indofenol (reacción de Berthelot). Se estudio el efecto del peso del suelo, tiempo de incubación y concentración de sustrato sobre ambas actividades proteásicas.

Resultados y Discusión

En la Figura 1 se muestra el efecto del peso del suelo sobre la actividad de la caseinasa; donde se observa claramente que la respuesta es lineal hasta los 3,0 g aproximadamente y luego decrece.

La respuesta fue lineal cuando se variaba el tiempo de incubación tal como se evidencia en la Figura 2, este hecho demuestra que el método utilizado mide en efecto la hidrólisis de la caseína y que no se complica por el crecimiento de los microorganismos o la asimilación de los productos de la hidrólisis por ellos. Este hecho ha sido señalado para otras enzimas durante períodos cortos de incubación como la fosfatasa (Tabatabai y Bremner, 1969).

En la figura 3 podemos observar que la enzima caseinasa en los suelos bajo estudio tiene un comportamiento cinético típico de Michaelis-Menton es decir a bajas concentraciones tenemos un incremento de la velocidad de reacción que corresponde a una ecuación de primer orden y a altas concentraciones la velocidad tiende a ser constante con lo cual la cinética es de orden cero (Moreno, 1985). A estas últimas concentraciones es que se debe realizar todo ensayo de manera de asegurarnos que la actividad no está limitada por la concentración del sustrato (saturación de la enzima); en nuestro caso particular a la concentración de sustrato óptima está comprendida entre 2-4 % (p/v) de caseína.

De este modo las condiciones experimentales de trabajo escogidas para determinar la actividad de la caseinasa en suelos cafetaleros fueron peso de suelo 2,5 gs.s, tiempo de incubación 2 horas, temperatura de incubación 50 °C y concentración de caseína 2 %. Los resultados obtenidos fueron para el Sistema A fueron de $135,4 \pm 28,1$ μg de tirosina/g.s.*h y para el sistema B $75,6 \pm 43,1$ μg de tirosina/g.s.*h. El análisis de varianza y la comparación de medias por el test de mínima diferencia significativa (LSD) muestran que las muestras para ambos sistemas son significativamente diferentes a un nivel de 0,05.

La actividad de la BAA-proteasa mostró una disminución de la actividad con el peso del suelo a valores por encima de los 1,5 g tal como se evidencia en la Figura 4.

Figura 1. Efecto del peso del suelo sobre la actividad caseinasa (tiempo de incubación 2 horas, temperatura 50 °C y concentración de sustrato 2 %).

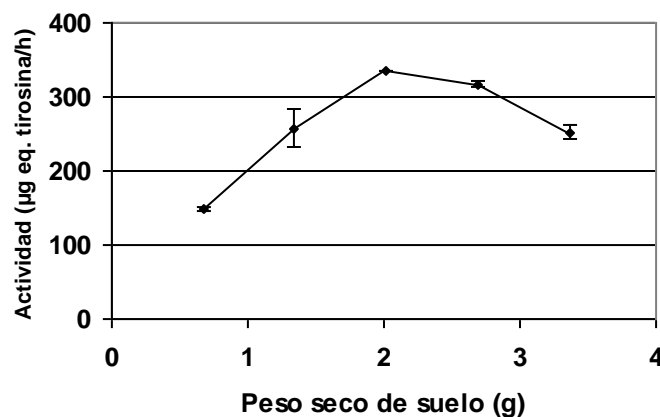


Figura 2. Efecto del tiempo de incubación sobre la actividad caseinasa (peso de suelo seco 3,00 g, temperatura 50 °C y concentración de sustrato 2 %).

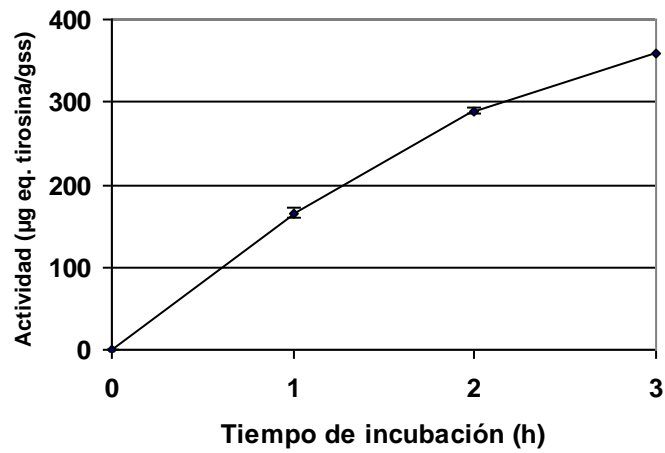


Figura 3 Efecto de la concentración del sustrato sobre la actividad caseinasa (peso de suelo seco 3,00 g, tiempo de incubación 2 horas y temperatura 50 °C).

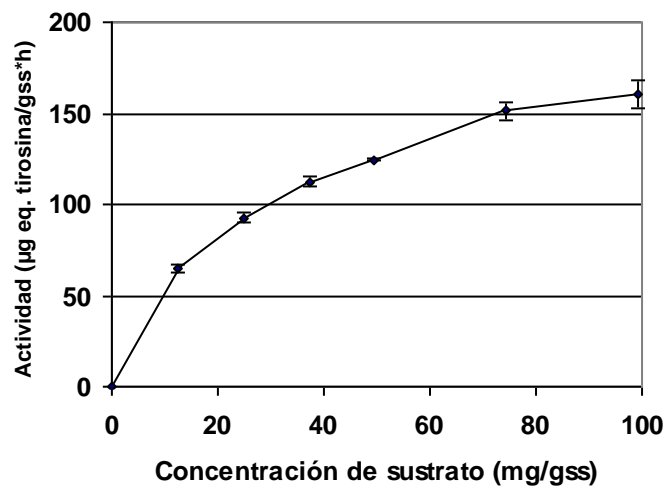
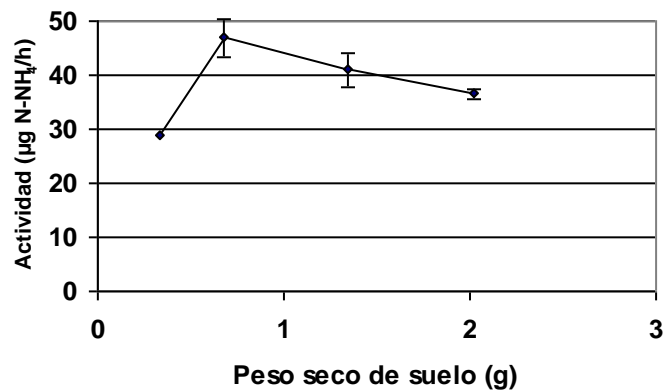


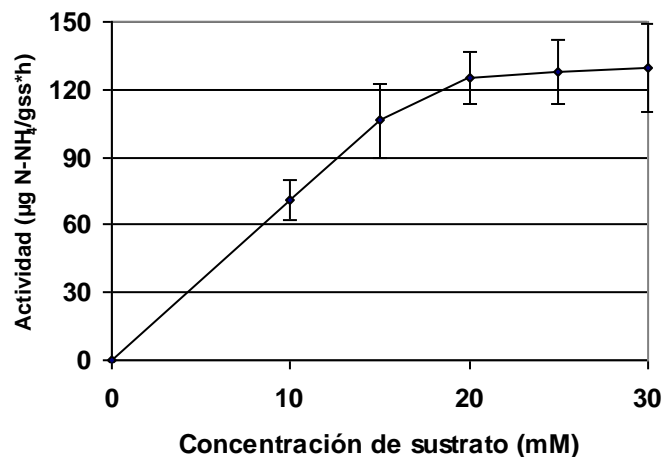
Figura 4. Efecto del peso del suelo sobre la actividad de la BAA-proteasa (tiempo de incubación 1,5 horas, temperatura 40 °C y concentración de sustrato 30 mM).



El estudio del efecto de la concentración del sustrato sobre la actividad enzimática de la BAA-proteasa también sigue una cinética de Michaelis-Menton como la caseinasa; como se demuestra en la Figura 5 y a partir de una concentración de 20 mM se alcanzan los valores de saturación.

De este modo las condiciones óptimas de ensayo para esta enzima fueron peso seco 1g, temperatura de incubación 40 °C, tiempo de incubación 90 minutos y concentración de sustrato 30 mM. Los valores obtenidos de actividad fueron para el sistema A $167,8 \pm 11,9 \mu\text{g N-NH}_4/\text{gs}\cdot\text{s}\cdot\text{h}$ y para el sistema B $59,2 \pm 36,4 \mu\text{g N-NH}_4/\text{gs}\cdot\text{s}\cdot\text{h}$. El análisis de varianza y la comparación de medias por el test de mínima diferencia significativa (LSD) muestran que las muestras para ambos sistemas son significativamente diferentes a un nivel de 0,05.

Figura 5. Efecto de la concentración de sustrato sobre la actividad de la BAA-proteasa (1,00 g suelo, tiempo de incubación 1,5 horas, temperatura 40 °C).



El análisis de correlación (Pearson) muestra que la caseinasa tiene una correlación positiva y significativa con el porcentaje de arcilla ($r = 0,942$), fosfatasa ácida ($r = 0,858$), contenido de ATP (medida de la biomasa, $r = 0,851$), BAA-Proteasa ($r = 0,852$), carbono orgánico total ($r = 0,811$), ureasa ($r = 0,800$), porcentaje de limo ($r = 0,786$) y β -glucosidasa ($r = 0,778$) y negativa con el porcentaje de arena ($r = -0,905$) y nitrógeno total ($r = -0,620$). Para la BAA-proteasa también se obtuvieron correlaciones positivas y significativas con el porcentaje de arcilla ($r = 0,925$), fosfatasa ácida ($r = 0,920$), β -glucosidasa ($r = 0,902$), ureasa ($r = 0,846$), porcentaje de limo ($r = 0,830$), contenido de ATP (medida de la biomasa, $r = 0,814$) y carbono orgánico total ($r = 0,716$) y negativa con el porcentaje de arena ($r = -0,868$) y nitrógeno total ($r = -0,782$).

Los valores observados para la caseinasa están dentro del intervalo encontrado por otros autores para suelos agrícolas (Bonmatí et al., 2004; Ladd y Jackson, 1982; Sevim Uckan y Okur, 2003) y forestales (Trasar-Cepeda et al., 2000). Aunque valores para la BAA-proteasa son menos frecuentes en la literatura también los valores encontrados por nosotros están dentro de los intervalos para suelos agrícolas (Ladd y Jackson, 1982) y horizontes Ah de suelos forestales (Trasar-Cepeda et al., 2000) y superan los de algunos suelos agrícolas (Bonmatí et al., 2004 y García et al., 1994).

Bibliografía

- Bonmatí, M., P. Jiménez de Ridder y M.J. Moli (2004) Determinación de la actividad proteasa del suelo. Pp. 102-121. En: Técnicas de análisis de parámetros bioquímicos en suelos. Editorial Mundi-Prensa, Madrid.
- García, C., T. Hernández y F. Costa (1994) Microbial activity in soils under mediterranean environmental conditions. *Soil Biology & Biochemistry* 26: 1185-1191.
- Ladd, J.N. y J.H. Butler (1972) Short-term assays of soil proteolytic enzyme activities using proteins and dipeptide derivatives as substrates. *Soil Biology & Biochemistry* 4: 19-30.

- Ladd, J.N. y R.B. Jackson (1982) Biochemistry of ammonification. Pp. 173-228. En: Nitrogen in agricultural soils. (F.J. Stevenson, editor). American society of Agronomy, Madison.
- Moreno, J.A. (1985) Enzimas, teoría y problemas. 2da. Edn. Espande SRL Editores, Caracas. 186 pp.
- Tabatabai, M.A. y J.M. Bremner (1969) Use of p-nitrophenyl phosphate for assay of soil phosphatase activity. *Soil Biology & Biochemistry* 1: 301-307.
- Trasar-Cepeda, M.C., M.C. Leiros y F. Gil-Sotres (2000) Biochemical properties of acid soils under climax vegetation (Atlantic oakwood) in an area of the European temperate-humid zone (Galicia, Nw Spain): specific parameters. *Soil Biology & Biochemistry* 32: 747-755.
- Sevim Uçkan, H. y N. Okur (2003) Seasonal changes in soil microbial biomass and enzyme activity in arable and grassland soils. http://www.toprak.org.tr/isd/isd_77.htm; consultada 26/02/2003.

ESTUDIO COMPARATIVO DEL IMPACTO AMBIENTAL DE TRES HERBICIDAS DE USO COMUN EN CULTIVOS DE SOJA Y TRIGO

Romina C. Pessagno y María dos Santos Afonso

Instituto de Química Física de Materiales, Ambiente y Energía (INQUIMAE) y Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria Pabellón II 3er Piso, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, C1428EHA, Argentina, e-mail rpessagno@qi.fcen.uba.ar

COMPARATIVE STUDY OF THE ENVIRONMENTAL IMPACT OF THREE HERBICIDES OF COMMON USE IN SOYBEAN AND WHEAT CROPS

Abstract

The herbicides of the sulfonylurea family are largely used for the control of broadleaf weeds in crops. The application of persistent herbicides alone or in combination with Glyphosate is a common practice in our region. One of the most outstanding characteristics of Sulfonylureas is their moderate to high residuality in the soil. Chlorsulfuron, chlorimuron-ethyl, metsulfuron-methyl, and sulfometuron-methyl among others belong to this group.

Chlorimuron-ethyl controls broadleaf weeds in soybean while the Metsulfuron-methyl is used for barley, oats, wheat, and broadleaf control in non-cultivated areas. The deposition in soils, the runoffs, the adsorption processes and leached contribute to the contamination of the freshwaters and groundwaters being the hydrolysis one of the more important processes of these herbicide dissipation in the natural waters. Glyphosate (N-phosphono-methyl-glycine) is one of the more spread herbicides along the world. This herbicide is non-selective, post-emergent and of wide spectrum. In this work we show a comparative study of the environmental impact of the three herbicides: Chlorimuron, Metsulfuron, and Glyphosate.

The reaction products at different pH were determined by CG-MS, ICP and/or CI. To determine the permeation of the herbicides and their degradation products assays in packed columns with soils were carried out at controlled pH, temperature, and humidity. The permeation processes and degradation of these compounds were interpreted in function of their different molecular structures and chemical properties.

Keywords: sulfonylureas, glyphosate, degradation

Introducción

Los herbicidas de la familia de las sulfonilureas son ampliamente utilizados para el control de malezas de hoja ancha en diferentes tipos de cultivos. La aplicación de herbicidas residuales solos o en combinación con Glifosato para el control de malezas en barbechos de siembra directa es una práctica habitual en nuestra región. Una de las características más relevantes del grupo de las Sulfonilureas es su moderada a alta residualidad en el suelo. La residualidad (tiempo que un herbicida permanece activo en el suelo) es una propiedad deseada desde el punto de vista del control de malezas, pero puede ser riesgosa cuando se deben sembrar cultivos luego de la aplicación de los herbicidas. La fitotoxicidad depende del principio activo, las condiciones ambientales y de la especie cultivada de que se trate.

Las sulfonilureas son inhibidores meristemáticos con actividad tanto foliar como en el suelo que controlan las malezas de hoja ancha mejor que los pastos. El modo de acción de las sulfonilureas

es la inhibición de la biosíntesis de aminoácidos de cadenas ramificadas por medio de la inhibición de una enzima llamada acetolactasa sintetasa (ALS).

A este grupo pertenecen clorsulfurón, clorimurón-etilo, metsulfurón-metilo, y sulfometurón-metilo entre otros. El Clorimurón-etilo (CHLO) controla malezas de hoja ancha en soja como herbicida de postemergencia mientras que el Metsulfurón-metilo (MTS) se usa para cebada, avena, trigo y control de malezas en áreas no cultivadas.

Estos herbicidas son muy poco solubles en medio ácido y tienen un $pK_a \sim 4$, siendo la especie menos soluble la más importante a pH inferiores a 4. En la figura 1 se muestra el equilibrio ácido base de estos compuestos.

La deposición en suelos, la escorrentía, y los procesos de adsorción y lixiviado contribuyen a la contaminación de las aguas superficiales y subterráneas siendo la hidrólisis uno de los procesos más importantes de disipación de estos herbicidas en los medios naturales. Un paso alternativo a la hidrólisis es la fotodegradación. Ambos procesos son pH dependientes y pueden ser afectados por la presencia de materia orgánica o bien por la fase mineral de los suelos que puede afectar la movilidad del herbicida.

La evaluación de los parámetros termodinámicos y cinéticos de estos procesos es una herramienta importantísima a la hora de formular modelos que permitan estimar el destino y comportamiento de estos compuestos en un medio natural.

Por otro lado, el Glifosato (N-fosfometilglicina) (GPS) es uno de los herbicidas de uso más difundido en nuestro país y en el mundo. Este herbicida es no selectivo, post-emergente y de amplio espectro, utilizado cuantiosamente para el control de malezas. Este compuesto pertenece al grupo de los herbicidas derivados de aminoácidos, es un sólido soluble en agua con un elevado carácter iónico (ver figura 2), que le confiere características químicas muy diferentes a la de los herbicidas derivados de las sulfonilureas. Su modo de acción es la inhibición de la enzima EPSP sintetasa (5-enolpiruvilshikimato 3-fosfato). Esta enzima es requerida en el proceso biosintético de aminoácidos aromáticos esenciales para el crecimiento de la planta.

Figura 1: Equilibrio ácido-base de una sulfonilurea (MTS).

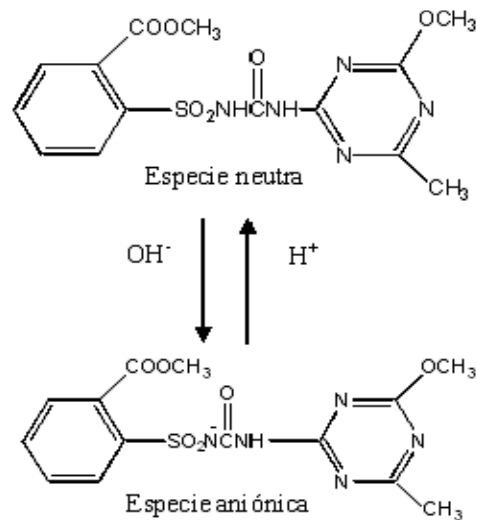
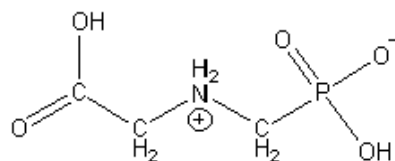


Figura 2. Molécula de Glifosato en su forma Zwitteriónica.



El estudio de la formación de complejos del glifosato así como de sus productos de descomposición con algunos iones metálicos presentes en las aguas naturales y el estudio de los procesos de adsorción de glifosato sobre óxidos de hierro (goetita), arcillas y suelos fueron ampliamente estudiados en nuestros laboratorios.

En este trabajo se presenta un estudio comparativo del impacto ambiental de los tres herbicidas: chlorimuron usado mayoritariamente en cultivos de soja, metsulfuron utilizado en cultivos de trigo y glifosato utilizado en un amplio espectro de tipos de cultivos.

Materiales y Métodos

Para estudiar las cinéticas de hidrólisis de los herbicidas solos o en presencia de Fe^{3+} , goetita o suelos lateríticos se trabajó en un reactor de vidrio de 500 mL de capacidad en agitación permanente, a temperatura controlada con un termostato Lauda en ± 0.1 °C, el pH se controló con un pH-metro *Metrohm* y se mantuvo constante mediante pequeños agregados de ácido o base.

Para seguir el ensayo en el tiempo se midió la absorbancia en el rango de 190-1100 nm con un espectrofotometro UV-Vis Shimadzu Pharmaspec 1700.

Los intermediarios y productos de reacción a diferentes pH se determinaron por cromatografía gaseosa acoplada a espectroscopia de masas (CG-EM). Dado que los herbicidas de la familia de las sulfonilureas y sus posibles productos son compuestos muy insolubles en agua se incrementó la concentración de los mismos utilizando un cartucho de fase sólida C-18.

La cantidad de GPS presente en el sobrenadante fue medida como fósforo elemental por espectroscopia de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP) con un Perkin Elmer Optima 3000XL. En algunos experimentos la cantidad de GPS presente fue medida por cromatografía iónica (CI) usando un equipo Dionex DX-100 con detector de conductividad y columnas cromatograficas AS4-AG4 y un eluyente compuesto de $\text{NaOH}/\text{CO}_3\text{-}2$ 4mM/9mM.

En el caso de las suspensiones, las mismas fueron centrifugadas y filtradas a través de una membrana filtrante de acetato de celulosa de 0.05 a 0.45 μm de tamaño de poro dependiendo del mineral que compone la fase sólida de la suspensión y la concentración del herbicida en la fase líquida se midió por alguno de los métodos descritos previamente.

En paralelo se armaron columnas empaquetadas con suelos para determinar las velocidades de permeación de los herbicidas (CHLO y MTS) y sus productos de degradación. Estas columnas se construyeron en tubos de acrílico de 25 mm de diámetro exterior, 2 mm de espesor y 250 mm de largo. Los ensayos se realizaron en condiciones de pH, temperatura y humedad controlados. Las muestras se extrajeron utilizando una bomba peristáltica y se determinó la concentración de herbicida y posibles productos de degradación en cada una de las alícuotas obtenidas. Dicho muestreo se realizó a distintas profundidades de la columna para medir la velocidad de permeación de los herbicidas; para ello se diseñó un sistema como el que muestra la figura 3. Las tomas de muestra se realizaron cada 15 minutos.

Los mismos ensayos se realizaron con otro herbicida, GPS, para poder comparar los procesos de permeación y degradación de estos compuestos en función de sus diferentes estructuras moleculares y propiedades químicas asociadas.

Resultados y discusión

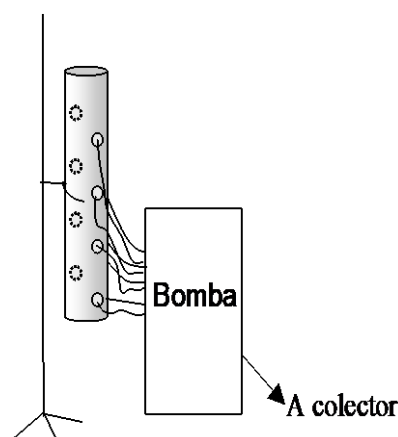
En la Figura 4 se muestra el espectro de absorción del MTS obtenidos a diferentes tiempos y en la Figura 5 las curvas de decaimiento típicas de CHLO y MTS.

Los estudios de degradación de CHLO y MET realizados en nuestros laboratorios muestran que la degradación ocurre vía la formación de dos productos primarios las s-triazina aminas y un ácido fenil-sulfonil-carbámico. Posteriormente se forman los alquil-2-(aminosulfonil)-benzoatos como productos de ruptura hidrolítica del puente sulfonilurea que por último a $\text{pH} > 6$ se ciclan formando sacarina como producto final de hidrólisis. Estos procesos ocurren con una cinética de primer orden que, sin embargo, a bajos valores de pH parecen responder a una cinética diferente.

En la figura 6 se muestran los productos de degradación que indican la ruptura del grupo urea del MTS y la formación del compuesto hidroxilado del herbicida.

En los ensayos con Fe^{3+} o goetita, se observan curvas similares a las obtenidas para la hidrólisis del herbicida en ausencia de los metales y/o el óxido (Figura 7). Las constantes calculadas no varían

Figura 3. Diseño de la columna.



significativamente y esto a priori evidenciaría que no hay efecto catalítico (o que éste es muy pobre) de la hidrólisis por la presencia de estas sustancias, en contraste con lo reportado en literatura.

Trabajos previos realizados en nuestro laboratorio mostraron que el GPS forma complejos con Fe^{3+} en solución acuosa los que son altamente insolubles. En presencia de goetita este herbicida es fuertemente adsorbido sobre la superficie formando complejos monodentados y complejos puente. La adsorción se produce por acomplejación a través del grupo fosfonato (ver figura 2) habiéndose determinado, en nuestro laboratorio, la estructura de los complejos superficiales

Del mismo modo las muestras obtenidas de las columnas empaquetadas con suelos lateríticos mostraron que los herbicidas de la familia de las sulfonilureas no quedan retenidos, mientras que el GPS presenta una fuerte interacción con los componentes del suelo a través de la coordinación por el grupo fosfonato donde los complejos superficiales generados tienen estructuras similares a las de aquellos que se forman sobre los óxidos de hierro.

Figura 4. Espectros de absorción de MTS.

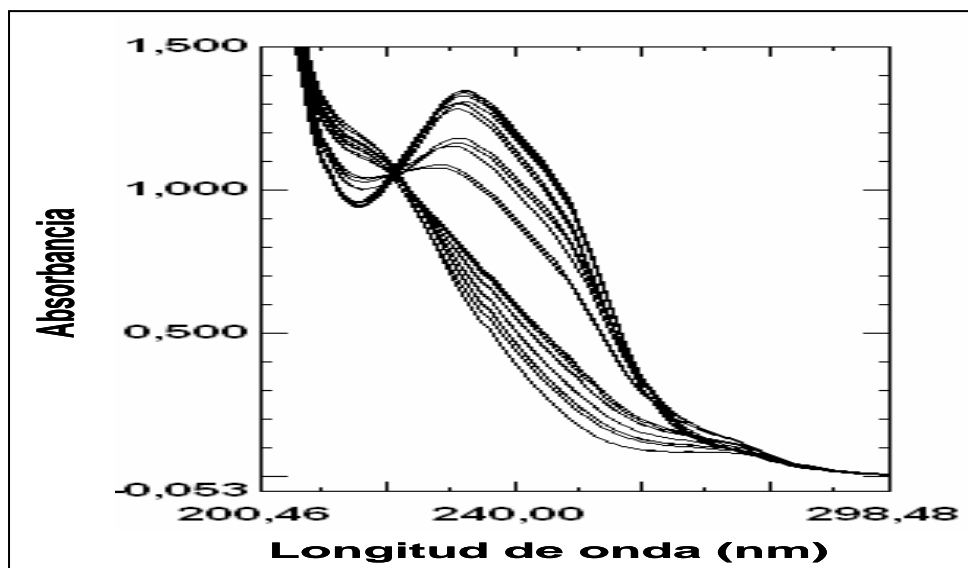


Figura 5. Curvas de decaimiento de: ■ MTS pH=4 a 233 nm, ♦ CHLO pH=4 a 246 nm

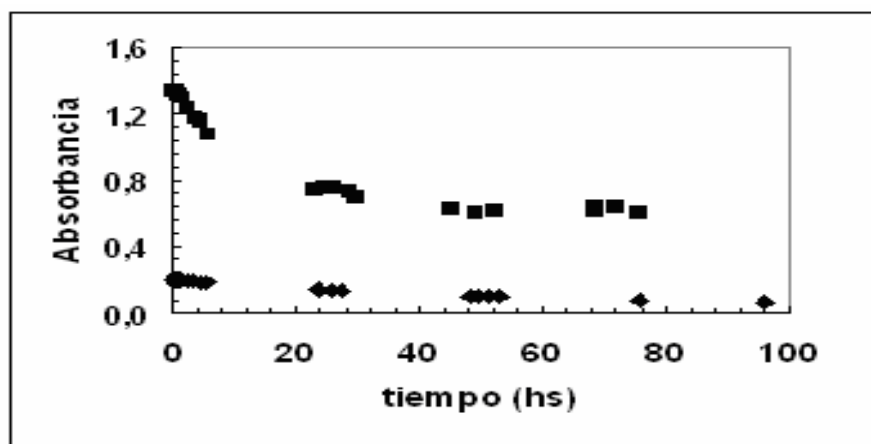


Figura 6. MTS y sus productos de hidrólisis.

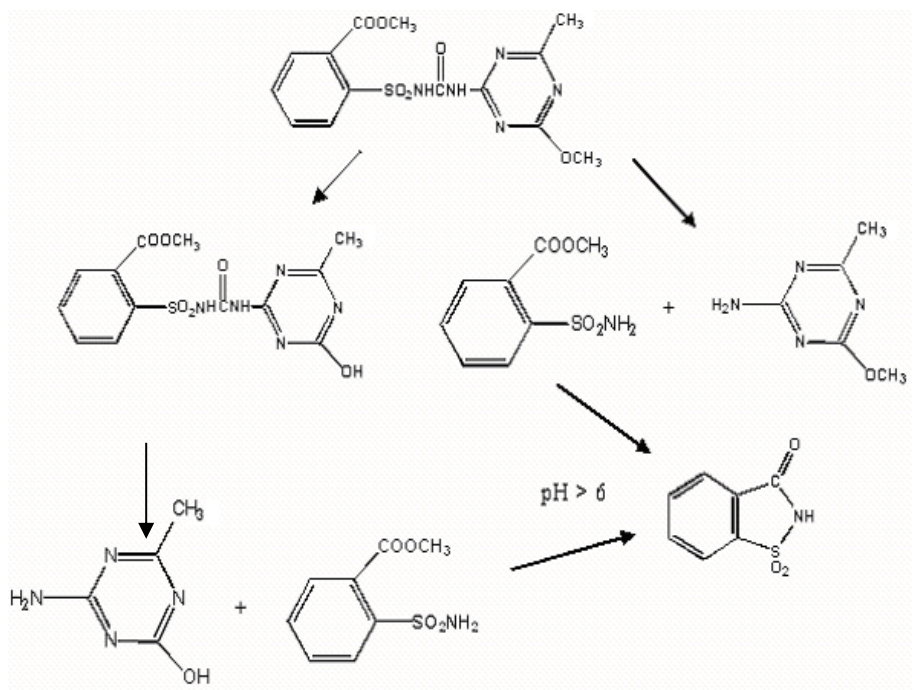
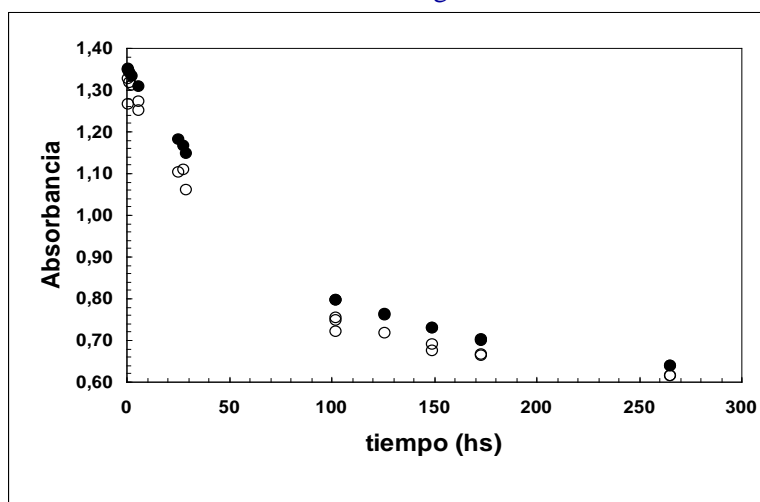


Figura 7. Curvas de decaimiento de O: MTS + goetita a 233 nm ●: MTS a 233 nm



Conclusiones

Las curvas y las constantes de decaimiento de MTS y CHLO obtenidas en presencia de Fe^{3+} o goetita son similares a las obtenidas en el caso del herbicida sin el catión o el óxido mineral indicando que no hay efectos catalíticos evidentes debidos a la presencia de estos compuestos.

El GPS queda retenido en la columna empaquetada con suelos lateríticos debido a la adsorción que ocurre a través de la formación de complejos superficiales. MTS y CHLO por el contrario no quedan retenidos en la columna empaquetada mostrando una baja interacción entre la molécula y los minerales componentes del suelo.

Los óxidos de hierro presentes en los suelos son, entonces, los principales responsables de la retención del glifosato mientras que éstos no tienen efecto sobre la degradabilidad del MTS y CHLO

Debido al carácter fuertemente quelante de la molécula de GPS la complejación con los iones metálicos y su adsorción sobre la superficie del suelo podrían afectar su degradación, distribución, y biodisponibilidad en los suelos y aguas subterráneas.

Los resultados obtenidos son potencialmente importantes para proporcionar un entendimiento de la degradabilidad y biodisponibilidad de GPS, MTS y CHLO en los suelos y las aguas naturales.

Bibliografía

- Barja B.C. y dos Santos Afonso M., 2005. Aminomethylphosphonic acid and glyphosate adsorption onto goethite: a comparative study. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 585-592.
- Barja B. C., dos Santos Afonso, M., 1998. An ATR-FTIR study of glyphosate and its Fe(III) complex in aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 3331-3335.
- Barja B.C., Herszaje J., dos Santos Afonso, M., 2001. Iron (III) phosphonates complexes. *Polyhedron*, 20, 1821-1830.
- Degelmann, P; Wenger, J; Niessner, R. and Knopp D. 2004 Development of a Class-Specific ELISA for Sulfonylurea Herbicides (Sulfuron Screen) *Environ. Sci. Technol.*, 38, 6795-6802
- Hemmamda, S. Calmon M y Calmon, J.P., 1994, Kinetics and hydrolysis mechanism of chlorsulfuron and metsulfuron-methyl *Pestic. Sci.*, 40, 71-76
- Pessagno, R., dos Santos Afonso, M. y Torres Sánchez, R. M., 2006. N-(phosphonomethyl)glycine interactions with soil. *J. Arg. Chem. Soc.*, en prensa.
- Sarmah A. y Sabadie, J. 2002, Hydrolysis of Sulfonylurea Herbicides in Soils and Aqueous Solutions: A Review, *J. Agric. Food Chem.*, 50, 6253-6265
- Weber, J.B. 1994. Properties and behaviour of pesticides in soil. Chapter 2:15-41. En: *Mechanisms of pesticide movement into groundwater*. Ed. Honeycutt, R.C. y Schabacker, D.J. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 189p

ADSORCIÓN DE NITRATO EN UN SUELO VOLCÁNICO MEXICANO: COMPETENCIA CON EL CLORURO Y EFECTO DE LA MATERIA ORGÁNICA

¹Prado B., ¹Duwig C., ²Escudey M., ³Hidalgo C. y ³Padilla J.

¹ IRD, c/o Colegio de Postgraduados, Laboratorio de Fertilidad de Suelo, CP 56230 Montecillo, México

² Departamento de Química de los Materiales, Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile

³ Colegio de Postgraduados, Laboratorio de Fertilidad de Suelo, CP 56230 Montecillo, México

Nitrate adsorption in a Mexican volcanic soil: Competition with chloride and effect of organic matter

Abstract

Nitrogen fertilizers are widely used in Mexico. The presence of amorphous materials in volcanic soils confers them variable charges capable of retarding anions such as nitrate while being leached through the soil. In the present work, nitrate adsorption in several horizons of a Mexican volcanic soil profile is studied. The objective is to obtain nitrate adsorption isotherms for each soil layer, to evaluate the role of organic matter content in the anion exchange capacity and to appreciate the consequence of chloride occurrence on nitrate adsorption. The studies were carried out in batch systems, using bulk soil and soil without organic matter. Nitrate adsorption follows a linear Freundlich isotherm. The main contributors to the nitrate adsorption capacity were the organic matter in the first 55 cm and the amorphous elements below 80 cm depth. Organic matter covers clays reducing the effect of allophanes in the soil anion exchange capacity. Cl⁻ is preferably absorbed than N-NO₃⁻.

Key words: Andosol, nitrate, organic matter, isotherms of adsorption.

Palabras claves: Andosol, nitrato, materia orgánica, isotermas de adsorción.

1. Introducción

Con el crecimiento acelerado de la población se ha incrementado la demanda alimenticia, lo que ha conducido a desarrollar un manejo agrícola que haga más eficiente la producción de alimentos. Una alternativa ha sido la aplicación de agroquímicos, entre ellos los fertilizantes nitrogenados que son ampliamente recomendados en México. La aplicación de éstos, de manera inadecuada, y en ocasiones incontrolada, por parte de productores empresariales, ha generado contaminación del agua con nitratos en algunas partes del país. La dinámica de los nitratos en los suelos ha sido ampliamente estudiada en suelos con arcillas silicatadas cristalinas (montmorillonitas, etc.), sin embargo, estudios de este tipo conducidos en suelos volcánicos son escasos, no obstante que éstos presentan características que los hacen altamente productivos, alta retención de agua, buena permeabilidad, contenido alto de materia orgánica, entre otros. La presencia de elementos amorfos que les confieren una carga variable hace complicado el estudio de la dinámica de aniones y cationes en ellos. La dinámica de los nitratos es importante desde dos puntos de vista, el agronómico en cuanto a la disponibilidad de este elemento para las plantas y el ambiental en cuanto a la capacidad de retención aniónica que ofrece la posibilidad de reducir el lixiviado de este elemento hacia el acuífero.

En el presente trabajo se estudia un suelo volcánico mexicano localizado en la cuenca hidrológica de Valle de Bravo, en el centro del país, explotada agrónicamente y para la obtención de agua potable, lo que hace indispensable la caracterización del comportamiento del nitrato en el suelo. El objetivo del presente trabajo fue analizar la adsorción del nitrato en el suelo volcánico, evaluar el efecto de la materia orgánica en la capacidad de adsorción del anión y apreciar el efecto que la presencia del cloruro tiene en la adsorción del nitrato.

2. Materiales y Métodos

2.1 El suelo

La Cuenca de Valle de Bravo se localiza en el Estado de México, en la parte central del país, y forma parte del Sistema Volcánico Transversal. Con el objeto de estudiar el balance hídrico y la erosión en la zona, se seleccionó una microcuenca experimental: “La Loma”, la cual es representativa de las condiciones ambientales y el uso del suelo en la cuenca de Valle de Bravo. El clima en el sitio es tropical de altura, con una precipitación anual de 1300 mm y temperatura media anual de 11°C. El cultivo principal de la cuenca es el maíz, el nitrógeno se aplica frecuentemente como fertilizante en una tasa promedio de 150 Kg N/ha. Un perfil de suelo fue excavado en un campo de maíz, la clasificación del suelo fue realizada por Prado *et al.* (2006). El suelo ha sido clasificado como *Typic Hapludands* (Soil Survey Staff, 1999). La Tabla 1 muestra las principales características químicas y mineralógicas del suelo de acuerdo a Prado *et al.*, (2006).

Tabla 1. Principales características fisicoquímicas y mineralógicas del suelo de la Loma

Profundidad cm	MO (%)	pH			CIC a pH de suelo cmol _c kg ⁻¹	CIA a (%)	Alofano a (%)	Ferrihidrita b (%)
		H ₂ O 1:2.5	NaF 1:5	KCl 1:2.5				
5 to 30	9,5	5,9	11,2	5,6	20,3	1,9	21,4	2,3
30 to 55	9,3	6,3	11,2	5,8	21,9	2,0	25,8	2,7
80 to 105	8,4	6,4	11,4	6,0	19,5	2,8	26,9	2,4

MO: materia orgánica (Carbono orgánico*1.72, TOC-5050A Shimadzu)

CIC Capacidad de intercambio catiónico (Zelazni *et al.*, 1996)

CIA Capacidad de intercambio aniónico (Zelazni *et al.*, 1996)

a. (Si oxalato*6) (Parfitt, 1990)

b. (Fe oxalato*1,7) (Parfitt *et al.*, 1988)

2.2 Experimentos en batch

El suelo fue tamizado a 2 mm y utilizado con humedad de campo. La relación suelo:solución utilizada fue 1:2 (g de suelo seco:ml de cada una de las soluciones usadas), y un tiempo de equilibrio de 24 horas, ambos parámetros fueron determinados siguiendo la metodología señalada por Roy *et al.*, (1991). Para obtener las isotermas de adsorción se utilizaron tubos de plástico de 100 mL, un agitador de tipo *end-over-end* regulado a una velocidad de 40 rpm. Las soluciones empleadas fueron KNO₃ y KCl que correspondieron a concentraciones de 4, 8, 12, 16 y 20 mM de N-NO₃⁻ y Cl⁻. Después del periodo de agitación las muestras fueron centrifugadas y en el sobrenadante se determinó el pH, y las concentraciones de cloruros y nitratos presentes. Los cloruros⁻ se determinaron por precipitación titulando con AgNO₃ (AOAC, 1980) y los N-NO₃⁻ se determinaron por un procedimiento colorimétrico utilizando ácido salicílico (Robarge *et al.*, 1983). La cantidad de aniones sorbidos por masa de suelo seco se estimó mediante la ecuación propuesta por Roy *et al.*, (1991):

$$S = [(C_0 - C) * V] / m \quad (1)$$

Dónde:

S = soluto adsorbido por unidad de masa de suelo seco (mM/kg suelo)

C₀ = concentración inicial de soluto (mM/L)

C = concentración de soluto al equilibrio (mM/L)

V = volumen de la solución de soluto agregada (L)

m = masa de suelo seco (kg)

Se empleó suelo sin ningún tratamiento y suelo al que se le eliminó la materia orgánica, para lo cual se utilizó peróxido de hidrógeno al 30% (G. A.). De lo anterior se definieron los siguientes casos de estudio:

- Caso 1. Nitrato/suelo con MO
- Caso 2. Nitrato/suelo sin MO
- Caso 3. Nitrato + Cloruro/suelo con MO
- Caso 4. Cloruro + Nitrato/suelo con MO

En cada caso se utilizó suelo proveniente de los tres horizontes muestreados en perfil de estudio 5 a 30, 30 a 55 y 80 a 105 cm los cuales se denominarán profundidad 1 (P1), profundidad 2 (P2) y profundidad 3 (P3), respectivamente.

Los casos 1 y 2 permitirán estudiar el efecto de la MO, el caso 3 la adsorción del nitrato en presencia de cloruro, finalmente el caso 4 permitirá comparar la adsorción de ambos aniones (nitrato y cloruro) en el suelo de la Loma.

3. Resultados

Los datos obtenidos en los experimentos se ajustaron al modelo de Freundlich (ecuación 2) en forma lineal ($1/n=1$), presentando valores de coeficiente de regresión r^2 superiores a 0.92 (Tabla 2).

$$S = K_d C^{1/n} \quad (2)$$

Dónde S y C son la cantidad de soluto adsorbida por unidad de suelo seco y la concentración de soluto en el equilibrio, respectivamente. K_d es el coeficiente de distribución que indica el grado de afinidad del suelo por el soluto ($L\ kg^{-1}$).

Tabla 2. K_d y r^2 obtenido en cada uno de los caso

Profundidad cm.	Caso Experimental	K_d ($L\ kg^{-1}$)	r^2
P1: 5 a 30	1 Nitrato/suelo con MO	0,31	0,94
	2 Nitrato/suelo sin MO	0,06	0,92
	3 Nitrato+cloruro/suelo con MO	0,33	0,98
	4 Cloruro+nitrato/suelo con MO	0,37	0,94
P2: 30 a 55	1 Nitrato/suelo con MO	0,33	0,96
	2 Nitrato/suelo sin MO	0,18	0,92
	3 Nitrato+cloruro/suelo con MO	0,28	0,98
	4 Cloruro+nitrato/suelo con MO	0,57	0,92
P3: 80-105	1 Nitrato/suelo con MO	0,36	0,92
	2 Nitrato/suelo sin MO	0,54	0,98
	3 Nitrato+cloruro/suelo con MO	0,48	0,95
	4 Cloruro+nitrato/suelo con MO	0,47	0,95

4. Discusión

4.1 Casos 1 y 2: Adsorción de Nitrato en suelo con y sin MO

La isoterma de adsorción de nitrato en suelo con MO (caso 1) presenta un valor de K_d de 0,31 que aumenta ligeramente con la profundidad, 0,33 para P2 y 0,36 para P3. Para el caso 2, suelo sin MO, la tendencia es la misma, pero el valor de K_d aumenta de forma importante, de 0,06 en P1 hasta 0,54 en P3. El valor de K_d en suelo con MO, es por lo general mayor que en el suelo después de eliminar la MO, 5 veces en P1 y 1,8 veces en P2. En P3 el comportamiento se invierte y el K_d es mayor (1,5 veces) en el suelo sin MO. Los resultados anteriores indicarían una mayor contribución de la MO a la capacidad de intercambio aniónico en las profundidades P1 y P2, en donde ésta es más abundante (9,5 y 9,3 % MO, respectivamente). En el caso de P3, en tanto que la fracción mineral fina del suelo está constituida principalmente por amorfos del tipo del alofano, serían estos amorfos los que determinarían principalmente los sitios de intercambio aniónico al eliminar la MO del suelo. Los valores más bajos de MO (8,4 %) y mayores de alofano (26,9 %), reforzarían esta aseveración. En P3. la eliminación de

la MO que recubre los minerales del suelo, deja disponible la acción de la fracción mineral, compuesta por alofano, sobre la carga superficial tal como ha sido señalado también por Van-Erp *et al.*, (2001).

4.2 Casos 3 y 4 Nitrato vs. Cloruro

Al evaluar la competencia en la adsorción entre el nitrato y el cloruro, los valores de K_d obtenidos indican que el suelo en P1 y P2 presenta mayor afinidad por el cloruro (K_d 0,37 y 0,57, respectivamente) que por el nitrato (K_d 0,33 y 0,28, respectivamente), mientras que el valor de K_d siendo similar para ambos aniones en P3, indicaría que en ese caso la afinidad es similar para ambos aniones (K_d 0,48 y 0,47). En la Figura 1 se presentan la relación entre la cantidad de $N-NO_3^-$ y Cl^- adsorbidos.

Los valores de las pendientes de las dos primeras profundidades, 0,92 para P1 (Figura 1a) y 0,56 para P2 (Figura 1b) indica que en éstas es menor la adsorción de nitrato que de cloruro. En el caso de P3 (Figura 1c), en donde el valor de la relación nitrato:cloruro adsorbido es de 1,04, la adsorción de los dos aniones es similar al igual que los valores de K_d .

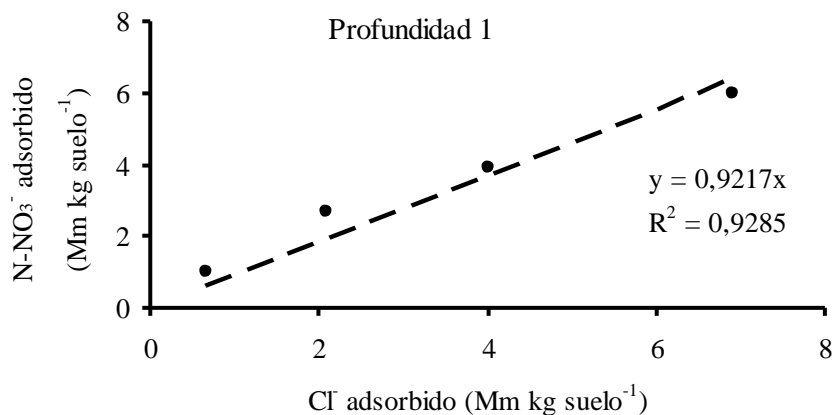
La preferencia por la adsorción de cloruro sobre el nitrato en suelos de carga variable ya ha sido reportada (Parfitt, 1978), y en específico para el caso de los Andosoles, (Kinjo and Pratt, 1971).

4.3 Adsorción de Nitratos en presencia de Cloruros

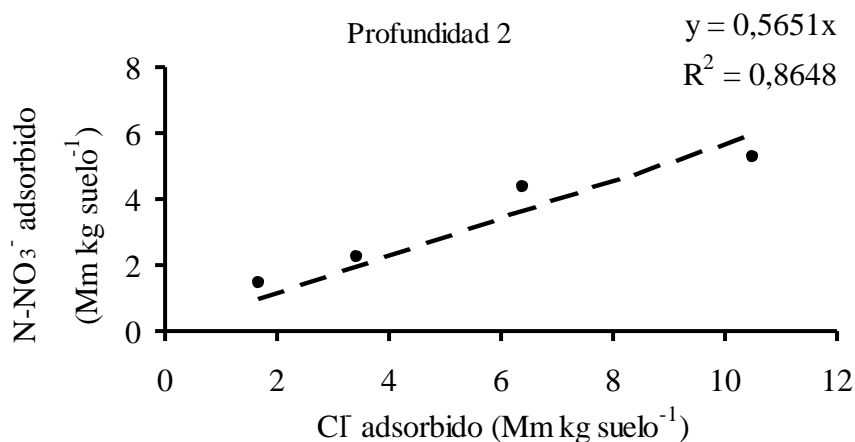
Los valores de K_d para las profundidades P1 y P2 correspondientes a la adsorción de nitratos en presencia de cloruros (caso 3) resultaron similares (0,33 y 0,28 respectivamente) a los valores obtenidos en ausencia de los cloruros (0,31 y 0,33) (caso 1). En el caso de P3, el valor de K_d para el nitrato en presencia de cloruros (0,48) fue superior al encontrado en ausencia de cloruros (0,36). Los resultados indican que la adsorción del nitrato en las dos primeras profundidades no se ve afectada por la presencia de cloruro, mientras que en la profundidad P3 la adsorción del nitrato aumenta en presencia de cloruros. En las dos primeras profundidades el resultado se asocia a la MO donde aparentemente la adsorción no se ve afectada por la presencia de otro anión.

Figura 1. Relación de la cantidad de nitrato y cloruro adsorbidos en las profundidades estudiadas (a) P1 (5-30 cm); (b) P2 (30-55 cm) y (c) P3 (80-105 cm)

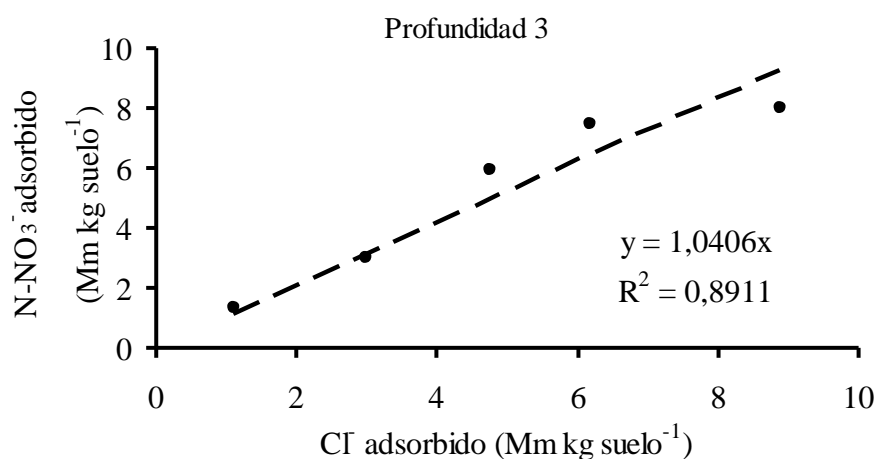
(a)



(b)



(c)



5. Conclusión

La adsorción del nitrato en el suelo volcánico estudiado sigue el modelo lineal de Freundlich. La materia orgánica y los elementos amorfos del suelo volcánico estudiado juegan un roll importante en la adsorción del nitrato. La materia orgánica recubre las arcillas, reduciendo con ello el efecto del alofano en la capacidad de adsorción aniónica del suelo.

La adsorción el nitrato en el suelo volcánico de la Loma presenta dos comportamientos diferentes:

- De 0 a 55 cm de profundidad, la adsorción del nitrato no se ve afectada por la presencia de otro anión, sin embargo, el suelo muestra preferencia por el cloruro sobre el nitrato. En esta profundidad la MO es el principal contribuyente a la capacidad de intercambio aniónico del suelo.
- De 80 a 105 cm de profundidad, la adsorción del nitrato aumenta en presencia de cloruros, sin embargo, el suelo no muestra preferencia por alguno de los dos aniones. La fracción mineral constituida principalmente por alofano, determina los sitios de intercambio aniónico.

6. Referencias

- AOAC, 1980. Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemist. Association of Official Analytical Chemist, Washington, D.C.
- Kinjo, T. y Pratt, P.F., 1971. Nitrate Adsorption: II. In Competition with Chloride, Sulfate and Phosphate. *Soil Science Society of American Proceedings*, 35: 725 - 728.
- Parfitt, R.L., 1978. Anion Adsorption by Soils and Soil Material. *Advances in Agronomy*, 30: 1-50.
- Parfitt, R.L., 1990. Allophane in New Zealand - a review. *Australian Journal of Soil Research*, 28: 343-360.
- Parfitt, R.L., Childs, C.W. y Eden, D.N., 1988. Ferrihydrite and allophane in four Andepts from Hawaii and implications for their classification. *Geoderma*, 41: 223-241.
- Prado, B., Duwig, C., Hidalgo, C., Gómez, D., Prat, C., Etchevers y J., Esteves, M. 2006. Mineralogical, physical and chemical properties of an Andic Mexican toposequence. No publicado.
- Robarge, W.P., Edwards, A. y Johnson, B., 1983. Water and wastewater analysis for nitrate via nitration of salicylic acid. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 14(12): 1207-1215.
- Roy, W.R., Krapac, I.G., Chou, S.F.J. y Griffin, R.A., 1991. Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals. EPA/530-SW-87-006-F, U.S. Environmental Protection Agency, Illinois.
- Soil Survey Staff, 1999. *Soil Taxonomy. A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys.* Agriculture Handbook 436. Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service., Washington, D. C., United States.
- Van-Erp, P.J., Houba, V.J.G. y Beusichem, M.L.V., 2001. Actual cation exchange capacity of agricultural soils and its relationship with pH and content of organic carbon and clay. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 32: 19-31.
- Zelazni, L.W., He, L. y Vanwormhoudt., A., 1996. Charge analysis of soils and anion exchange. In: D.L. Sparks (Editor), *Methods of Soil Analysis, Part 3, Chemical Methods.* Madison, Wisconsin: SSSA., pp. 1231-1253.

ACUMULACIÓN EN SUELOS AGRÍCOLAS DE COBRE, NÍQUEL, PLOMO Y ZINC PROCEDENTES DE LODOS DE DEPURADORA URBANA

Pablo Rodríguez, Saleta González, M^a José Lema.

Estación Fitopatológica do Areeiro. Excm. Diputación Provincial de Pontevedra. Subida a la Robleda s/n, 36153 Pontevedra. prodriguez@efa-dip.org

Soil accumulation of heavy metals after land application of sewage sludge.

Abstract: The use of sewage sludge in agriculture is regulated to avoid harmful effects on soils of some heavy metals. In European legislation limit values for amounts of metals which may be added annually are based on a 10-yr average. This work is to study the increase in total and available copper, zinc, nickel, and lead in two agricultural soils after repeated application of doses of sewage sludge allowed by Spanish regulations. Nevertheless, our results show that soil limits for total copper, zinc, nickel and lead are reached with quantities of sewage sludge clearly inferior to that theoretically allowed for a ten-yr period.

Key words: sewage sludge, heavy metals, acid soils.

Introducción

Antes de su vertido a los cauces receptores, la depuración de las aguas residuales generadas en las zonas urbanas es de obligado cumplimiento como medio para evitar la contaminación del medio hídrico. En este proceso de depuración, además de obtenerse agua depurada, se generan grandes cantidades de residuos orgánicos denominados fangos o lodos de estaciones depuradoras de aguas residuales, que presentan una serie de propiedades fisicoquímicas por las que pueden ser empleados para el mantenimiento de la fertilidad del suelo y para incrementar la producción agrícola.

Debido a su elevado contenido en materia orgánica, pueden provocar una mejora de las propiedades físicas del suelo, induciendo una mejora en el estado de agregación de las partículas del suelo, con la consecuente disminución de la densidad, aumento de la aireación y retención de agua (Khaleel *et al.*, 1981). Además, la aplicación de lodos al suelo provoca un incremento en el contenido de carbono orgánico y de elementos nutritivos como fósforo o nitrógeno, por lo que podrían reemplazar parcialmente el uso de fertilizantes comerciales. En la parte negativa, estos lodos pueden contener metales pesados en cantidades elevadas, pudiendo ser perjudiciales para el suelo por su ecotoxicidad y/o bioacumulación, agravada por su larga persistencia en el suelo (EC. EN-2000).

En España, a través del Real Decreto 1310/1990, se regulan las condiciones en las que los lodos de EDAR pueden ser aplicados a los suelos, condiciones que tienden a la protección del posible efecto nocivo que estos puedan inducir sobre el medio ambiente. En este R.D. se fijan los límites para 7 metales en el suelo, exigiendo análisis periódicos de los suelos y los lodos. Además, se fijan los límites para los metales pesados en los lodos en función del pH del suelo en el que van a ser aplicados, siendo estos límites más estrictos para los suelos ácidos, dado que la biodisponibilidad de los metales (paso de formas estables a formas más lábiles, por lo tanto, más fácilmente asimilables por los cultivos) aumenta a medida que el pH del suelo se reduce. Así, en la actualidad, se estudia reducir todavía más los límites para suelos con pH comprendido entre 5,0-6,0 (Documento de trabajo en lodos, DG ENV. E3-2000).

Considerando que en Galicia será preciso reciclar en torno a unas 90.000 toneladas m.s. de lodos de EDAR anualmente, y dado el carácter ácido natural de los suelos gallegos, así como altos niveles de partida de algunos de los metales potencialmente tóxicos (como cobre y zinc), la valorización de los lodos de depuradora mediante su uso como fertilizantes va a resultar problemática. Ante esta situación, nos hemos planteado esta experiencia, con el objeto de estudiar la capacidad receptora máxima de lodos de EDAR y la acumulación de metales pesados en la fracción total y biodisponible del suelo tras aportes repetidos de lodos de EDAR en un corto período de tiempo, en dos suelos agrícolas ácidos de la provincia de Pontevedra.

Material y métodos.

Caracterización de los suelos y los lodos de EDAR empleados.

Para este ensayo se han empleado 2 suelos (en adelante denominados A y B) de características similares, ubicados en la Estación Fitopatológica do Areeiro en la localidad de Lourizán (Pontevedra). Ambos son suelos aluminicos derivados de granito, con textura franco-arenosa, niveles de materia orgánica entre 4 y 5 % y valores de pH entre 5-6, si bien presentan diferentes valores iniciales de metales pesados. Así el suelo A presenta valores totales (extraídos con agua regia) de 259, 88, 31 y 43 mg/kg para cobre, zinc, níquel y plomo respectivamente, mientras que el suelo B presenta valores de 35, 86, 25 y 44 mg/kg para estos mismos metales.

La estación depuradora de aguas residuales de donde proceden los lodos empleados en nuestro ensayo está situada en Carballo (A Coruña), con una población equivalente a 16.000 habitantes. Los lodos empleados presentan valores de Cd, Cr, Cu, Pb, Ni y Zn de 1,5, 143, 318, 180, 107 y 692 mg/kg (materia seca) respectivamente, encontrándose estos valores por debajo de los límites permitidos por la legislación (R.D. 1310/1990) para su aplicación tanto en suelos básicos como ácidos.

Tratamientos aplicados.

Se han efectuado un total de 10 tratamientos (por triplicado), en concreto 7 aplicando dosis crecientes de lodos de EDAR, 2 con fertilizantes minerales y un blanco (ver tabla 1). El ensayo fue realizado en macetas de 5 L de capacidad, en las que se ha introducido una mezcla homogénea de suelo y la correspondiente dosis de lodos o fertilizante mineral. Estos tratamientos se han efectuado en cuatro ocasiones sucesivas en un período de un año, resultando así cantidades acumuladas de lodos de EDAR comprendidas entre 20 y 400 t ha⁻¹. Para controlar la respuesta de los suelos se ha procedido al muestreo de las 60 macetas a los 3 días después de realizada la mezcla correspondiente, obteniéndose así un total de 240 muestras finales.

Tabla 1 Identificación de los tratamientos y cantidades acumuladas de lodos de EDAR o fertilizante alcanzadas tras los 4 aportes.

Tratamiento		Cantidades acumuladas Lodo/Fertilizante*			
		t ha ⁻¹ p. f.			
Suelo A	Suelo B	1º aporte	2º aporte	3º aporte	4º aporte
<i>SA T0</i>	<i>SB T0</i>	0	0	0	0
<i>SA T1</i>	<i>SB T1</i>	5	10	15	20
<i>SA T2</i>	<i>SB T2</i>	10	20	30	40
<i>SA T3</i>	<i>SB T3</i>	20	40	60	80
<i>SA T4</i>	<i>SB T4</i>	50	100	150	200
<i>SA T5</i>	<i>SB T5</i>	70	140	210	280
<i>SA T6</i>	<i>SB T6</i>	80	160	240	320
<i>SA T7</i>	<i>SB T7</i>	100	200	300	400
<i>SA T8</i>	<i>SB T8</i>	1*	2*	3*	4*
<i>SA T9</i>	<i>SB T9</i>	3*	6*	9*	12*

(*) Fertilizantes 12-12-17 y 4-12-8 en T8 y T9, respectivamente.

Determinación de los metales pesados totales y disponibles.

Se ha determinado en cada muestra de suelo obtenida el contenido total de cobre, níquel, plomo y zinc, tal como exige la normativa, mediante la digestión total de las muestras con agua regia (USEPA, 1994). Para ello, se añaden a 0,5 g de suelo 3 ml de HNO₃ y 9 ml de CIH (relación suelo: agua regia de 1:24) y se efectúa la digestión en un Microondas Ethos D de media presión en seis pasos, alcanzándose en el quinto la temperatura de 175 °C y manteniéndose a 180 °C durante 10 minutos en el sexto paso. En las mismas muestras, se determinaron los metales extraíbles con DTPA siguiendo el protocolo descrito por Liang y Karamanos (1993). En ambos casos cobre, níquel, plomo y zinc se miden mediante espectrofotometría de absorción atómica.

Resultados y discusión

Metales totales

No se observa un incremento del contenido total de cobre ante los distintos aportes de lodo en el suelo A, que ya presentaba niveles elevados de partida debido, probablemente, a aportes previos de productos fitosanitarios y residuos orgánicos ricos en este metal. Sin embargo, en el suelo B (figura 1), si se aprecia un aumento del cobre total con la dosis de lodo añadida, alcanzando el máximo con el 4º aporte de 100 t ha⁻¹, y rebasando el umbral marcado en el Real Decreto a partir de cantidades acumuladas superiores a las 280 t ha⁻¹ (4º aporte de 70 t ha⁻¹).

La respuesta obtenida para el zinc (figura 1) es similar en ambos suelos, con un incremento en los niveles totales a partir de cantidades acumuladas de 200 t ha⁻¹ de abono orgánico, pero sin sobrepasar el límite establecido en la legislación.

En cuanto al níquel total, la evolución es muy similar en ambos suelos, si bien con niveles superiores en el suelo A (figura 2) que ya presentaba niveles iniciales en el límite de lo permitido por la legislación, mientras que en el suelo B no se supera este umbral con ninguna de las dosis ensayadas, y únicamente nos aproximamos al límite con cantidades acumuladas de lodos de EDAR equivalentes a 400 t ha⁻¹.

En lo referente al plomo (figura 2), nos aproximamos al límite con el tercer y cuarto aporte de 50 t ha⁻¹ de lodos (p. fresco) y con cantidades acumuladas de más de 200 t ha⁻¹ ya se sobrepasa el umbral permitido, obteniéndose un resultado similar en ambos suelos.

Figura 1. Contenido de cobre y zinc total (extraído con agua regia) en el suelo B tras los 4 aportes de lodos de EDAR (T1 a T7) o fertilizante mineral (T8 y T9).

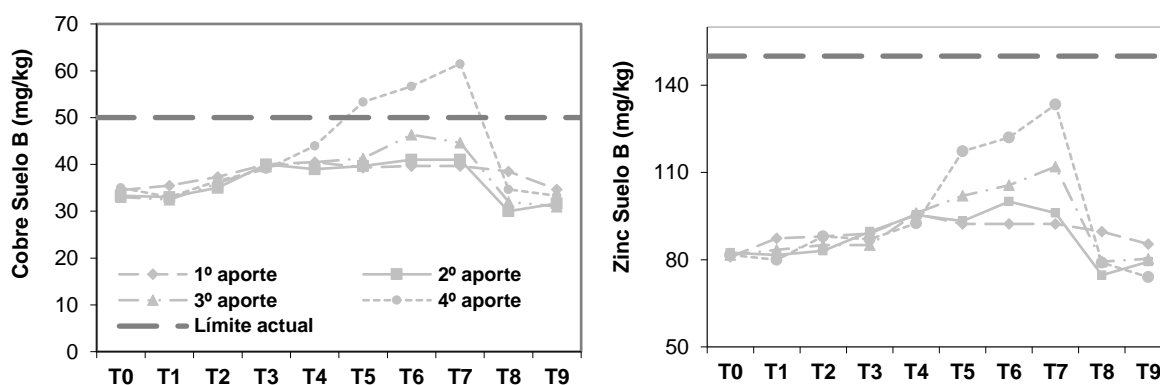
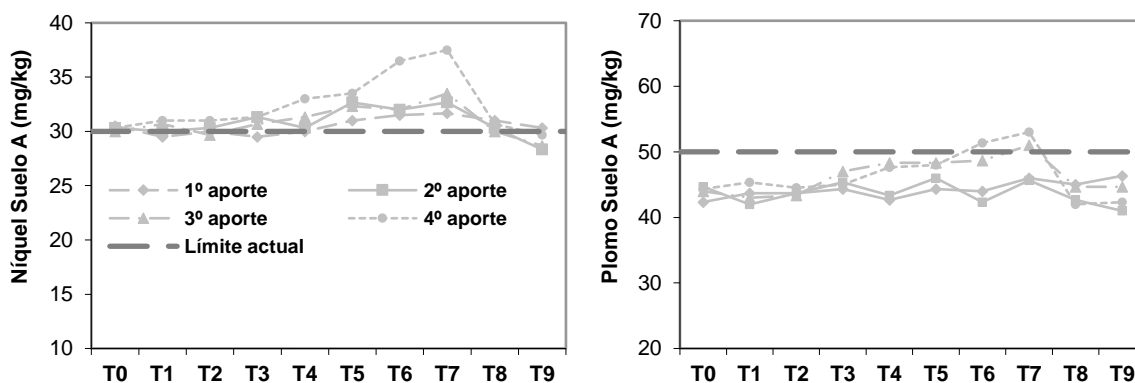


Figura 2. Contenido de níquel y plomo total (extraído con agua regia) en el suelo A tras los 4 aportes de lodos de EDAR (T1 a T7) o fertilizante mineral (T8 y T9).



Metales biodisponibles

En el suelo A no se observa una respuesta clara al patrón de abonado tras ninguno de los 4 aportes de lodos en el contenido biodisponible de cobre. En cambio, en el suelo B (figura 3) se aprecia el efecto de los aportes repetidos de lodos, alcanzando un valor máximo en torno a los 10 mg/kg tras el 4º aporte de 100 t ha⁻¹.

La aplicación de cantidades crecientes de lodos de EDAR también ha provocado un incremento en el contenido de zinc biodisponible en ambos suelos, alcanzándose valores máximos en torno a los 20 mg/kg en ambos suelos (figura 3), valores unas 4 veces superiores a las obtenidas en el control. Esta situación se reproduce en el caso del níquel disponible (figura 4), alcanzándose los valores máximos en torno a 1,2 mg kg⁻¹ tras el 4º aporte de 100 t ha⁻¹ de lodos en ambos suelos.

En cambio, no se aprecia un incremento en el contenido de plomo extraído con DTPA (figura 4), ni tan siquiera con aportes equivalentes a 400 t ha⁻¹ (4º aporte de 100 t ha⁻¹ de lodos) en ninguno de los 2 suelos empleados en el ensayo.

Figura 3. Cobre y zinc extraído con DTPA en los suelos B y A respectivamente tras los 4 aportes de lodos de EDAR (T1 a T7) o fertilizante mineral (T8 y T9).

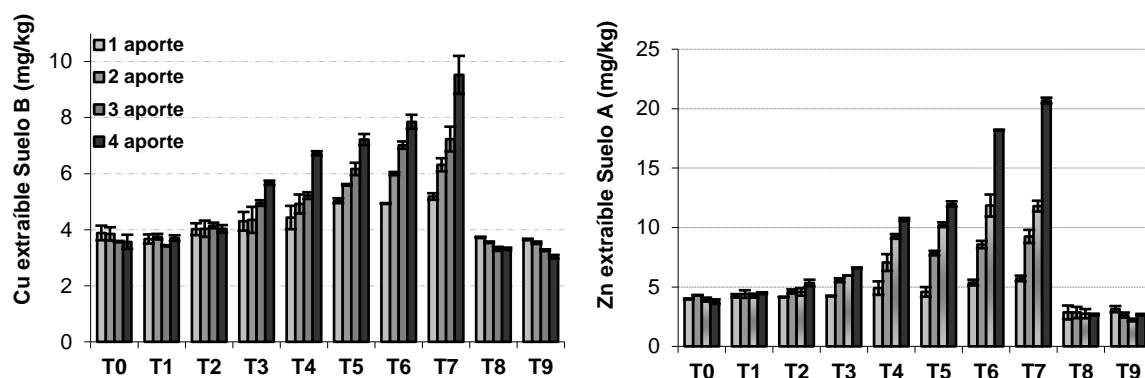
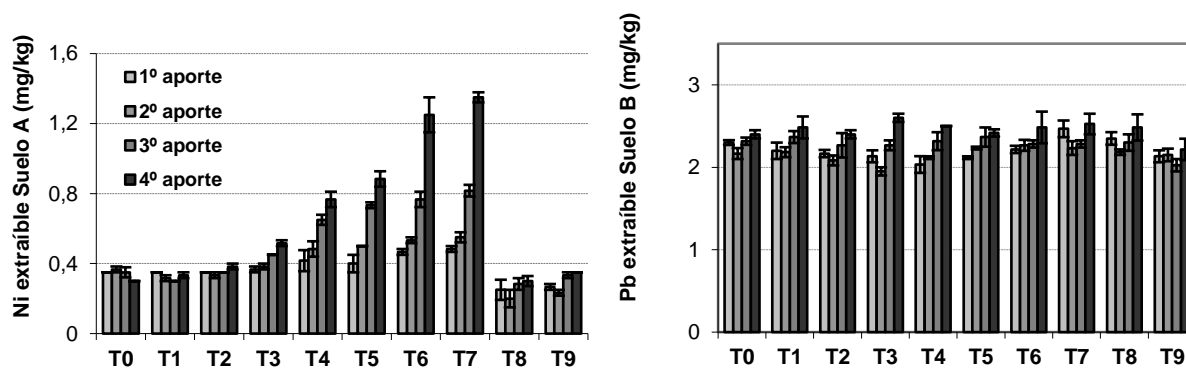


Figura 4. Níquel y plomo extraídos con DTPA en los suelos A y B respectivamente tras los 4 aportes de lodos de EDAR (T1 a T7) o fertilizante mineral (T8 y T9).



Relación metal extraído/total.

En las figuras 5 y 6 se observa la relación existente entre las cantidades de cobre, zinc, níquel y plomo añadidas con los lodos de EDAR y el porcentaje o relación de cantidades extraíbles frente a las cantidades totales encontradas en ambos suelos.

Se aprecia un incremento en la relación metal extraíble/total para cobre y zinc al aumentar los aportes de lodos de EDAR, pasando esta proporción del 10 al 15 % tras la incorporación de 10 mg kg⁻¹ de cobre y desde el 1 al 15 % al incorporar más de 20 mg kg⁻¹ de zinc (figura 5).

El níquel muestra una tendencia similar a la encontrada para cobre y zinc, si bien el incremento encontrado no es tan elevado ya que el níquel extraíble varía entre un 1 y un 4 % del total en ambos suelos (figura 6).

En cambio, para el plomo, esta tendencia observada para cobre, zinc y níquel no se reproduce, ya que la relación metal extraíble/total tiende a mantenerse o incluso sufre un ligero descenso al aumentar la dosis de lodos añadida (figura 6).

Figura 5. Correlaciones entre la relación de metal disponible/ metal total y metal disponible (extraído con DTPA) frente a la cantidad de metal añadido, para cobre y zinc, con las distintas dosis de lodos de EDAR.

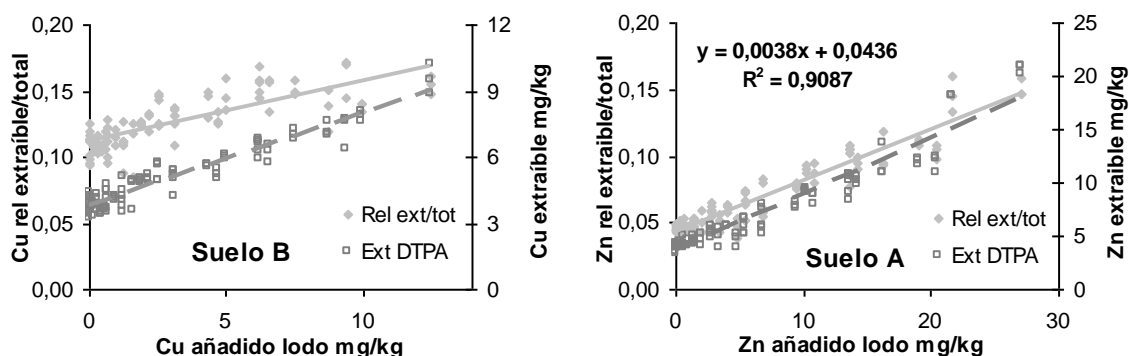
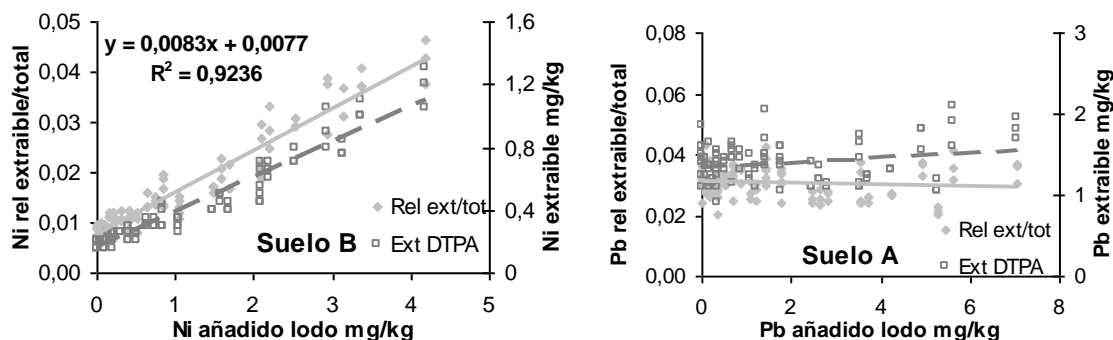


Figura 5 Correlaciones entre la relación de metal disponible/ metal total y metal disponible (extraído con DTPA) frente a la cantidad de metal añadido, para níquel y plomo, con las distintas dosis de lodos de EDAR.



Conclusiones

- La aplicación de cantidades crecientes de lodos ha provocado un incremento de los niveles totales de cobre, níquel, plomo y zinc, llegándose incluso a superar los límites establecidos en la legislación en el caso del cobre, níquel y plomo con cantidades acumuladas de lodos de EDAR superiores a 280 t ha⁻¹ p. f.
- También se ha producido un incremento en los niveles disponibles de cobre, níquel y zinc tras la adición de lodos de EDAR, no así en cambio para el plomo, indicando que este metal presenta una menor movilidad en el suelo y por lo tanto una menor disponibilidad para los cultivos, por lo que su poder fitotóxico será menor.

Bibliografía.

BOE (BOLETIN OFICIAL DEL ESTADO). (1990). Real Decreto 1310/1990, de 29 de octubre, por el que se regula la utilización de los lodos de depuración en el sector agrario. BOE num. 262, 1/11/1990.

- EC (EUROPEAN COMMISSION). DG. ENV. E3-2000. Waste management. Working document on Sludge. 3rd draft. 19 pp.
- EC (EUROPEAN COMMISSION). JRC. EUR 19.657 EN-2000. *Proceedings on Workshop on problems around sludge*. Ed. H. Langenkamp, L. Marmo. 152 pp.
- KHALEEL, R.; K.R. REDDY, and M.R. OVERCASH. (1981). *Changes in soil physical properties due to organic waste applications: a review*. J. Environ. Qual. 10:133-141.
- LIANG J., KARAMANOS R.E. (1993). *DTPA-extractable Fe, Mn, Cu and Zn*. En: *Soil sampling and methods of analysis*. En: Soil sampling and methods of analysis. Carter, M.R. Ed., Canada. 823 pp.
- POMARES, F.; CANET, R. (2001). *Los residuos orgánicos utilizables en agricultura: origen, composición y características*. En: *Aplicación agrícola de residuos orgánicos*. Boixadera J., Teira M.R., eds. Universitat de Lleida. 355 pp.
- U.S. EPA. (US ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY). (1994). Method 3051. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 14 pp.

EFECTO DE UN GEL HIDROFÍLICO FERTILIZANTE SOBRE EL SUELO Y LA PRODUCCIÓN DE JITOMATE Y TRIGO.

Rodríguez-Neave F, Pineda-Pineda J, Vergara-Sánchez MA, García-Pérez R, Vázquez-Alarcón A, Silva-Hernández J.

Universidad Autónoma Chapingo, Departamento de Suelos; neavef@yahoo.com.mx.

Effect of a hydrophilic fertilizer gel in soil and yield of tomato and wheat

Abstract

In order to evaluate the effect of a hydro gel and fertilizer called POLYTER, a study was done in a soil with limiting conditions of nutrients and humidity, The results demonstrate positive effects on soil humidity retention, soil nutrient levels, and yield of both crops.

Key words: water efficient use, hydrogels, soil humidity

Introducción

En las ciencias agrícolas se utilizan productos orgánicos sintéticos (polímeros) para aumentar la capacidad de retención de humedad, promover la formación de agregados, incrementar la velocidad de infiltración del agua, disminuir el sellado y el encostramiento, en el control de la erosión y retención de nutrimentos, y en consecuencia aumentar el rendimiento de los cultivos (Ben-Hur y Keren, 1997; Ben-Hur, 2001; Levy, 1995; Lentz et al., 1998, Levy y Ben-Hur, 1999; Santos *et al.*, 2002).

Los polisacáridos son el grupo de polímeros más abundante en el suelo, constituye del 10-30 % de la materia orgánica y están implicados en la estabilización de los agregados, pero son efectivos solo por unas semanas a pocos meses. Por ello, cuando se requiere mejorar las propiedades físicas del suelo, se prefieren a los polímeros orgánicos sintéticos en lugar de los naturales (Levy, 1995). Las poliácridamidas (PAM) y los polisacáridos (PSD) son dos polímeros orgánicos sintéticos que han sido estudiados como acondicionadores de suelos, y pueden o no tener densidad de carga (catiónica, aniónica o no iónica). Las PAM son un subproducto de los procesos petroquímicos, su peso molecular varía de 10×10^3 (peso medio) a 15×10^6 Daltones (peso alto). Las PAM aniónicas son la forma más ampliamente usada. Los PSD consisten de unidades de manosa y galactosa, los cuales tienen de bajo a medio peso molecular ($0,2$ a 2×10^6 Daltones), siendo la forma catiónica la más ampliamente utilizada (Aly y Letey, 1988; Azzam, 1980; Levy, 1995).

El agroquímico "POLYTER", según se establece en su etiqueta de presentación, es un polímero biodegradable que contiene macronutrientes (NPK) y micronutrientes (B, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn), Se afirma que cada partícula de "POLYTER" tiene una pared semipermeable que le permite adsorber agua de 160 a 500 veces su propio peso seco inicial, así como fertilizantes y productos fitosanitarios, constituyendo una reserva que se mantiene a disposición de los vegetales, Promueve el crecimiento y desarrollo de los vegetales en suelos húmedos, así como en las condiciones más extremas de sequía, Las plantas desarrollan un sistema radical 3 a 5 veces superior al normal, se acelera el ciclo de cultivo y aumentan los rendimientos, "POLYTER" reestructura al humus y descompacta y/o mejora la porosidad de los suelos, facilita la circulación del aire y oxigena el medio de cultivo. Reduce de forma importante los efectos del lavado y crea en el suelo una reserva de agua y de sustancias nutritivas necesarias para las plantas que permite ahorrar de 50 a 80 % de las necesidades de agua y de 30 a 50 % de los productos fertilizantes que se aplican normalmente.

Con base en lo anterior, el objetivo del presente trabajo fue evaluar el agroquímico "POLYTER" en la producción de trigo (*Triticum aestivum*) y jitomate (*Lycopersicon esculentum* Mill), bajo condiciones variadas de humedad y nutrimentos en el suelo.

Materiales y Métodos

El trabajo se realizó en el invernadero del Dpto. de Suelos de la Universidad Autónoma Chapingo durante el año 2004. Para jitomate se utilizó el híbrido Romana (F1) de Western Seed, mientras que para trigo fue el cultivar Tlaxcala CY02. El suelo utilizado se analizó con base en la norma oficial mexicana (NOM-021-RECNAT-2002), presentando los siguientes atributos: pH = 7,84, textura arcillo-limosa, 2,96% de materia orgánica, P (32,5 mg kg⁻¹), K (706 mg kg⁻¹), Ca (4,117 mg kg⁻¹), Mg (705 mg kg⁻¹), Fe (14,3 mg kg⁻¹), Cu (1,17 mg kg⁻¹), Zn (5,1 mg kg⁻¹), Mn (7,6 mg kg⁻¹). El hidrogel utilizado se denomina POLYTER (P), con una granulometría de 3 a 5 mm, retiene humedad de 160 a 500 veces su peso y con NPK (3%), además de B, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn cuya concentración no se especifica. Se trabajó con un diseño factorial, donde los factores y sus niveles fueron los siguientes: P1 = 0 y P2 = 2 g L⁻¹ de suelo seco; fertilización (F) con F1 = 0, F2 = (1/2) 250-150-300 y F3 = 250-150-300 y humedad aprovechable (HA) con HA1 = 50-60% y HA2 = 100%. Para el jitomate hubo una fertilización complementaria con solución nutritiva. Se manejaron 4 repeticiones, resultando 48 unidades experimentales, las cuales se manejaron bajo un diseño de bloques completos al azar. Cada unidad experimental consistió de una bolsa de polietileno (30x40 cm), con una capacidad de 12 kg de suelo y una planta de jitomate o 25 plantas de trigo. El POLYTER se mezcló con el suelo al inicio del experimento. Las variables evaluadas fueron: a) en el suelo la curva de retención de humedad y el contenido de nutrimentos aprovechables al inicio del experimento; b) en el jitomate se midió la biomasa aérea, producción total y comercial de fruto, además del número de frutos totales y comerciales y c) en el trigo, se midieron el rendimiento de grano y de paja, además del agua consumida. Con los datos se hizo un análisis de varianza y comparación de medias entre tratamientos mediante la prueba de Tukey ($\alpha \leq 0,05$) haciendo uso del paquete computacional SAS.

Resultados y Discusión

En el Cuadro 1 y Figura 1 se observa que el POLYTER promovió un incremento en la capacidad de campo de 32,1% a 37,8% y en el punto de marchitamiento permanente de 16,5% a 18,3%, al inicio del experimento. Esto se traduce en una mayor retención de humedad, además de que se incrementa la cantidad de humedad aprovechable en un 25%, lo cual es importante en el aprovechamiento y conservación del recurso natural agua. Con los resultados mostrados en el Cuadro 2, se deduce que la materia orgánica se incrementó en un 45% con la presencia del POLYTER, lo cual puede ser explicado porque el POLYTER fue detectado como materia orgánica oxidable por el método empleado (Walkley y Black). En relación con los nutrimentos, se tiene que el N inorgánico aumentó en 133% y el P "aprovechable" en 57%; mientras que el K, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, Mn "aprovechables" no tuvieron un cambio significativo.

En el Cuadro 3 se presenta el efecto de los tratamientos sobre algunos indicadores de rendimiento en trigo. Los datos muestran que el peso de follaje, la longitud de espiga y el rendimiento de espiga fueron afectados de forma similar, de tal manera que los mayores aumentos en materia seca total se produjeron con la combinación de POLYTER y fertilización completa, lo cual sucede tanto en 100 % de humedad aprovechable (HA) donde el incremento fue de 103%, como en condiciones de estrés de humedad (60 % de HA) con 89% de incremento. En segundo término, el incremento se dio por la fertilización química, con 80,6 % cuando la humedad no fue limitante y 71,4 % con 60 % de HA, mientras que el incremento atribuido solo a la aplicación de POLYTER fue de 23,6 y 19,1 % para las dos condiciones de humedad, respectivamente.

En el Cuadro 4 se muestra el efecto positivo en la producción de materia seca total, por la aplicación de POLYTER y fertilización química. Cuando no se adiciona fertilizante (F0), el POLYTER incrementa el rendimiento en un 20%, mientras que con la presencia de fertilización el aumento en el rendimiento fue mayor con el nivel intermedio, alcanzando un 15%. Esta situación se explica por la presencia de nutrimentos en el POLYTER.

Según la información del Cuadro 2 y 5, el POLYTER incrementó la producción de materia seca en un nivel del 18,5 % en promedio, cuando se manejó al 60 % de humedad aprovechable, mientras que en condiciones de suficiencia de humedad tuvo un incremento no significativo del 13 %.

Con relación al efecto del POLYTER en el consumo de agua se hizo una evaluación del gasto total por maceta y se reportan en el Cuadro 6, el consumo por maceta para la condición de suficiencia de humedad. Se puede deducir que el POLYTER promovió un descenso del 14 % en el consumo de agua, cuando no se tuvo fertilización y del 16 % en presencia de fertilización completa. Según el Cuadro 4, la producción de materia seca se comportó en sentido inverso al consumo de agua, lo que significa que se tuvo un incremento significativo en la eficiencia del uso del agua con la presencia del POLYTER.

En relación con la producción de jitomate, en la Figura 2 se observa que el POLYTER incrementó significativamente el rendimiento total de fruto. Este incremento fue del 20% bajo condiciones de estrés de humedad y de un 31% en ausencia de fertilización. Con relación en el número total de frutos, también se observaron incrementos, destacando un 24% bajo estrés hídrico y un 19% en ausencia de fertilización. En la producción de frutos comerciales, en la Figura 2 se observa un incremento significativo global del (11%) e incrementos no significativos cuando el POLYTER se maneja en condiciones de estrés hídrico, con un 14% de aumento y, un 45% en condiciones de ausencia de fertilización. Situación similar ocurre con el número de frutos comerciales, donde se observan incrementos del orden de 8 y 30% respectivamente. En la biomasa aérea la presencia del POLYTER promovió un incremento global del 9%, el cual es estadísticamente significativo. Este incremento alcanza su máxima expresión (25%) cuando se aplica fertilización suficiente (F2).

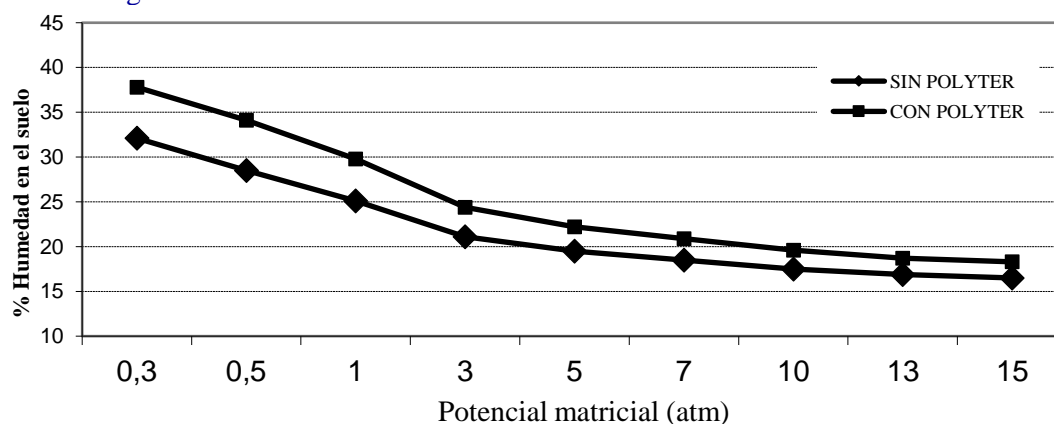
Cuadro 1. Efecto del "POLYTER" sobre la curva de retención de humedad del suelo

TRATAMIENTO	CONTENIDO DE HUMEDAD DEL SUELO (%)								
	ATMÓSFERAS DE TENSIÓN (atm)								
	0,3	0,5	1,0	3,0	5,0	7,0	10,0	13,0	15,0
SIN POLYTER	32,1	28,5	25,1	21,1	19,5	18,5	17,6	16,9	16,5
CON POLYTER	37,8	34,1	29,8	24,4	22,2	20,9	19,6	18,7	18,3

Cuadro2. Efecto de la aplicación de "POLYTER" (PO) sobre el pH, materia orgánica (MO) y contenido nutrimental del suelo.

TRAT	pH	MO g/kg	NI	P	K	Ca	Mg	Fe	Cu	Zn	Mn
			-----mg kg ⁻¹ -----								
Sin PO	7,84	30	22,26	32,48	706	4117	705	14,32	1,17	5,08	7,63
Con PO	7,75	43	51,94	50,93	770	4371	691	14,53	1,26	5,12	7,79

Figura 1. Efecto del "POLYTER" sobre la retención de humedad del suelo.



Cuadro 3. Efecto de la aplicación de POLYTER al suelo con diferente nivel de humedad aprovechable y fertilización química, sobre algunos indicadores de rendimiento de trigo.

TRATAMIENTO	PESO DE ESPIGA (g/maceta)	LONGITUD DE ESPIGA (cm)	PESO DE PAJA (g/maceta)	PESO TOTAL (g/maceta)
T1: P0-F0-100 % HA	13,28 G	5,10 D	11,93 F	25,22 G
T2: P0-F1-100 % HA	21,44 DE	5,23 CD	17,06 BCD	38,49 DE
T3: P0-F2-100 % HA	26,08 BC	6,49 B	19,50 AB	45,57 BC
T4: P2-F0-100 % HA	16,50 GF	5,13 D	14,68 DEF	31,17 GF
T5: P2-F1-100 % HA	23,05 CDE	6,57 B	18,43 ABC	41,46 CDE
T6: P2-F2-100 % HA	30,54 A	6,87 AB	20,78 A	51,31 A
T7: P0-F0-60 % HA	13,34 G	4,55 E	11,91 F	25,25 G
T8: P0-F1-60 % HA	19,37 EF	5,58 C	16,01 CDE	35,37 EF
T9: P0-F2-60 % HA	24,49 BCD	6,80 AB	17,05 BCD	41,54 BCD
T10: P2-F0-60 % HA	15,91 GF	5,48 CD	14,18 EF	30,06 GF
T11: P2-F1-60 % HA	24,63 BCD	6,63 B	18,65 ABC	43,28 BCD
T12: P2-F2-60 % HA	28,30 AB	7,20 A	19,48 AB	47,78 AB

P0 = Sin POLYTER, P2 = Con POLYTER, F0 = Sin fertilización, F1 = ½ de fertilización, F2 = Fertilización completa, HA = Humedad aprovechable; Medias de columna con la misma letra no presentan diferencias estadísticas significativas (Tukey, $\alpha \leq 0,05$).

Cuadro 4. Efecto de la aplicación de POLYTER al suelo con diferente nivel de fertilización sobre la producción de materia seca total en trigo

TRATAMIENTO	MATERIA SECA TOTAL (g/maceta)		
	SIN FERTILIZACIÓN	CON ½ FERTILIZA,	CON FERTILIZACIÓN
SIN POLYTER	25,2	36,9	43,5
CON POLYTER	30,6	42,4	49,5

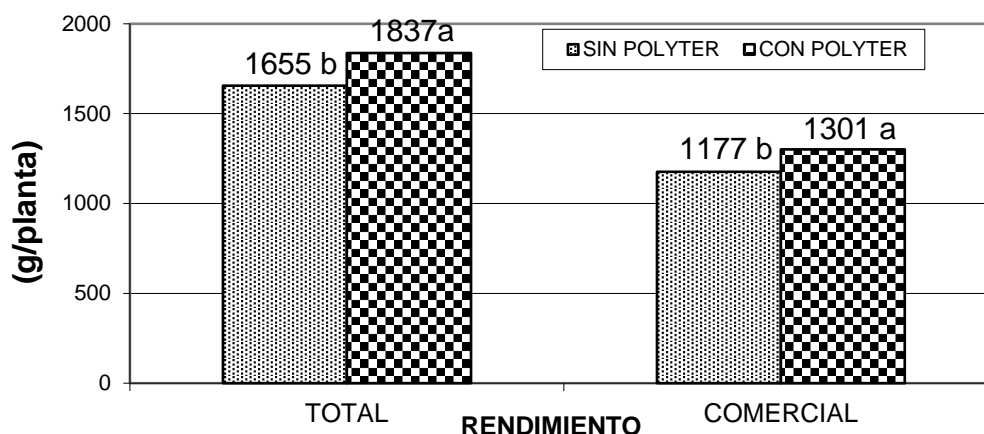
Cuadro 5. Efecto de la aplicación de POLYTER al suelo con diferente nivel de humedad aprovechable sobre la producción de materia seca total en trigo

TRATAMIENTO	MATERIA SECA TOTAL (g/maceta)	
	60% HUMEDAD APROVECHABLE	100% HUMEDAD APROVECHABLE
SIN POLYTER	34,1	36,4
CON POLYTER	40,4	41,3

Cuadro 6. Efecto de la aplicación de POLYTER al suelo sobre el consumo de agua en el cultivo de trigo en condiciones de suficiencia de humedad

TRATAMIENTO	MATERIA SECA TOTAL (L/maceta)		
	SIN FERTILIZACIÓN	CON ½ FERTILIZA,	CON FERTILIZACIÓN
SIN POLYTER	15,2	15,4	18,1
CON POLYTER	13,2	14,2	15,2

Figura 2. Efecto global del POLYTER en la producción de frutos totales y de tamaño comercial de jitomate en invernadero.



De la información reportada por Levy (1995) y Levy y Ben-Hur (1999) se concluye que la adición de pequeñas cantidades (alrededor de 10 kg ha⁻¹) de polímeros a la superficie del suelo disminuyen la ruptura de agregados, el sellado y encostramiento, además los polímeros aniónicos son más efectivos como acondicionadores de suelo cuando son aplicados junto con una fuente de electrolitos, como lo demuestran los resultados de este trabajo cuando se combinó POLYTER con la fertilización química.

También estos resultados son congruentes con los reportados por Ben-Hur (2001), quien al estudiar el efecto de diferentes dosis (0, 5, 10, 25 y 50 kg ha⁻¹) del polímero no iónico (P-101) de bajo peso molecular (70000 a 150000 Dalton) combinado con diferentes descargas de los aspersores de riego (1254, 1777 y 2713 L h⁻¹) encontró un aumento en la eficiencia de uso del agua.

Varios estudios han demostrado (Ibrahim *et al.*, 2001; Levy y Ben-Hur, 1999; Santos *et al.*, 2002; Sirjacobs *et al.*, 2000) que el uso de polímeros pueden mejorar algunas propiedades del suelo (aumentar velocidad de infiltración y retención de humedad, disminuir escorrentía y erosión, aumentar aireación, disminuir encostramiento y compactación), Sin embargo, el mejoramiento en estas propiedades del suelo, no siempre se ha reflejado en un incremento significativo en la producción de los cultivos.

Conclusiones

La adición de POLYTER al suelo en dosis de 2 g L⁻¹ incrementó la capacidad de campo en un 18% y el punto de marchitamiento permanente en un 10,5%, al igual que los nutrientes aprovechables: N (133%) y (P) (57%). El incremento en rendimiento de trigo por la fertilización química fue de 71,4 y 80,6 %, en condiciones de 60% y 100 % de humedad aprovechable respectivamente, mientras que sin fertilización con solo POLYTER el incremento fue de 19,1 y 23,6 %. Sin embargo, la combinación de ambos POLYTER y fertilización química produjo incrementos en el rendimiento de trigo de 89,2% (con 60% de humedad aprovechable) y 103,4 % (con 100% de humedad aprovechable). El POLYTER disminuyó el consumo de agua hasta en un 16%, a la vez que incrementó el rendimiento, lo que finalmente se traduce en una mayor eficiencia en el uso del agua. En la producción de jitomate, el POLYTER tuvo un efecto positivo y estadísticamente significativo en las siguientes variables: rendimiento total de frutos (hasta 31%), número de frutos totales (hasta 24%), producción de frutos comerciales (11%), producción de biomasa aérea (hasta 25%). Este efecto positivo se manifestó en condiciones de estrés de humedad y/o en las situaciones de cero fertilización y fertilización suficiente.

Literatura Citada

- Aly, S. M., and Letey J. (1988). Polymer and Water Quality Effects on Flocculation on Montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53: 1453-1458.
- Azzam, R. A. I. (1980). Agricultural Polymer, Polyacrylamide Preparation, Application and Prospects. *Comm, Soil Sci, Plant Anal*, 11: 767-834.

- Ben-Hur, M. (2001). Soil Conditioner Effects on Runoff and Potato Yield under Sprinkler Irrigation. *Agron. J.*, 93:1156-1163.
- Ben-Hur, M., and R. Keren, (1997). Polymer Effect on Water Infiltration and Soil Aggregation, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 61:565-570.
- Ibrahim, P. A., Adepoju A. Y., Imolehim E. D., (2001). Response of Maize (*Zea mays*) to Terralit-Plus (soil conditioner) Application in Central Zone of Nigeria, *Acta Agronomica Hungarica* 48(4):409-412.
- Lentz, R. D., Sojka, R. E., and Robbins, C. W. (1998). Reducing phosphorus losses from surface irrigated fields: emerging polyacrilamide technology. *J. Environ. Qual.*, 27: 305-312,
- Levy, G. J., 1995. Soil Stabilizers, Soil Erosion and Rehabilitation, P, 267-299, In M. Agassi (ed) *Soil Erosion, Conservation and Rehabilitation*, Marcel Decker, New York.
- Levy, G. H. and M. Ben-Hur, (1999). Some Uses of Water-soluble Polymers in Soils, P, 399-428, In A. Wallach (ed), *Handbook of Soil Conditioners*, Marcel Decker, New York.
- NOM-021-RECNAT-(2002), Norma Oficial Mexicana que establece las especificaciones de Fertilidad, Salinidad y Clasificación de Suelos. *Diario Oficial de la Federación*
- Santos, F. L., Reis J., Martins O, C., Castanheira N. L. (2002). Sprinkler Irrigation Drop Energy and Soil Conditioner Evaluation in some Soils Units of Alentejo, *Revista de Ciências Agrarias* 25(3-4):256-268.
- Sirjacobs, D., Shainberg I., Rapp I, and G. J. Levy, (2000). Polyacrylamide, Sediments, and Interrupted Flow Effects on Rill Erosion and Intake Rate, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64:1487-1495.

LIXIVIAÇÃO DE AMÔNIO, NITRATO, POTÁSSIO E FÓSFORO QUANDO APLICADOS NA FORMA DE FERTILIZANTES FORMULADOS POR FERTIRRIGAÇÃO

Autores: Hugo Alberto Ruiz^{1/}, Agno Tadeu da Silva^{2/}, Víctor Hugo Alvarez V. ^{1/}, Paulo Afonso Ferreira^{1/}, Reinaldo Bertola Cantarutti^{1/}, Guilherme Kangussú Donagemma^{3/}

Endereços: ^{1/}Universidade Federal de Viçosa (UFV), 36570-000, Viçosa, MG, Brasil. E-mail: hruiz@ufv.br, vhav@ufv.br, pafonso@ufv.br, cantarutti@ufv.br. ^{2/}Instituto Capixaba de Pesquisa, Assistência Técnica e Extensão Rural (INCAPER), 29580-000, Dorcas de Rio Preto, ES, Brasil. E-mail: agnosilva@yahoo.com.br. ^{3/}Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA Solos), 22460-000, Jardim Botânico, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mail: gkdonagemma@yahoo.com.br.

LEACHING OF AMMONIUM, NITRATE, POTASSIUM AND PHOSPHORUS WHEN APPLIED BY FERTIRRIGATION AS COMMERCIAL FERTILIZER MIXTURES

A study was carried out to determine the leaching of ammonium, nitrate, potassium and phosphorus of commercial fertilizer mixtures applied to soil columns by fertirrigation. A factorial set of treatments 4 x 3 x 3 was used, corresponding to the combination of four Latosols from Minas Gerais, Brazil, three commercial fertilizer mixtures used in fertirrigation (15-30-15; 6-12-36; 15-5-30) and three irrigation depths corresponding to: fertirrigation with 0.20 pore volumes (F); fertirrigation followed by irrigation with equal water volume (F + I); and fertirrigation followed by two similar irrigations (F + I + I), applied on soil columns at field capacity. After each fertirrigation or irrigation, the leachate was collected, and the N-NH₄⁺, N-NO₃⁻, potassium, phosphorus, electrical conductivity, and pH were determined. The phosphorus concentration in solution was below the detection level of the method used. The electrical conductivity of the percolated solution, when statistically different, generally increased in response to the irrigation depths, due to an increased electrolyte loss that occurred with irrigation. Few differences were observed in pH. The leaching of the studied ions followed the sequence: NO₃⁻ > NH₄⁺ > K⁺ >> H₂PO₄⁻. This sequence points out the risk in using some commercial fertilizer mixtures in fertirrigation of Latosols, which might lead to eventual contamination of the water streams by nitrogen compounds and to an excessively localized surface concentration of phosphorus.

Keywords: leachate, nitrogen, electrical conductivity, Latosol, Oxisol.

Palavras-chave: lixiviado, nitrogênio, condutividade elétrica, Latossolo, Oxisol.

Introdução

A fertirrigação é a técnica que consiste na aplicação simultânea de água e fertilizantes por meio de um sistema de irrigação. Uma fertirrigação eficiente exige a localização dos nutrientes na profundidade de máxima densidade de raízes. Quando os nutrientes são concentrados próximos à superfície do solo, as raízes aprofundam menos, explorando menor volume de solo. Nessas condições, o acúmulo de sais pode elevar a pressão osmótica da solução do solo a valores acima dos tolerados pelas plantas cultivadas, diminuindo a produtividade. A aplicação fora do alcance das raízes das plantas, por excesso de água, além de diminuir a eficiência da adubação, aumenta o risco de contaminação das águas subsuperficiais.

O objetivo deste trabalho foi determinar a lixiviação do amônio, do nitrato, do potássio e do fósforo aplicados por fertirrigação na forma de fertilizantes formulados, usando colunas com amostras de quatro Latossolos do Estado de Minas Gerais, Brasil.

Assim, realizou-se um ensaio de laboratório, em amostras retiradas até a profundidade de 40 cm de quatro Latossolos de Minas Gerais, Brasil [dois Latossolos Vermelho-Amarelos distróficos (LVAd1 e LVAd2), um Latossolo Vermelho distróférico (LVdf) e um Latossolo Vermelho distrófico (LVd)] (Quadro 1). Os tratamentos foram dispostos num delineamento experimental em blocos casualizados,

com três repetições, e corresponderam a um fatorial 4 x 3 x 3, sendo os quatro solos apontados, três formulações comerciais indicadas para fertirrigação (15-30-15, 6-12-36 e 15-5-30), em doses calculadas para incorporar 20 mg/kg de P (Quadro 2), e três lâminas de irrigação, correspondentes a fertirrigação com 0,20 volume de poros (F); fertirrigação seguida de irrigação com igual volume de água (F + I); e fertirrigação seguida de duas irrigações semelhantes (F + I + I).

Cada unidade experimental foi constituída de 11 anéis de PVC, de 6,6cm de diâmetro interno e 7 cm de altura, exceto o anel inferior de 8 cm de altura. No primeiro centímetro do anel inferior colocou-se uma camada de areia muito grossa (2,0-1,0 mm) entre duas camadas finas de lã de vidro, para facilitar a drenagem. O recipiente assim formado foi preenchido com o solo peneirado por malha de 4 mm até 7 cm da borda superior, formando uma coluna de solo de 70 cm de altura e volume de 2,4 dm³. Com a finalidade de homogeneizar a umidade do solo, aplicou-se lâmina de água deionizada correspondente a 0,7 volume de poros, cinco dias antes do começo do ensaio, mantendo-se sempre a extremidade superior coberta, para evitar evaporação de água. Inicialmente aplicaram-se os tratamentos F + I + I e, na seqüência, os tratamentos F + I e F, com intervalos de cinco dias, de forma a finalizar o ensaio na mesma data. Após cada fertirrigação ou irrigação recolheu-se o lixiviado, determinando-se o volume e reservando alíquota para posterior análise (Quadro 3). Na solução percolada, determinou-se a concentração de N-NH₄⁺ por colorimetria (Kempers e Zweers, 1986), de N-NO₃⁻ por colorimetria (Yang et al.,1998), de potássio por fotometria de chama e de fósforo por colorimetria após formação do complexo fosfomolibdico reduzido (Braga e Defelipo, 1974). Nestas soluções também foi determinado a condutividade elétrica e o pH (Quadro 4). A concentração de fósforo na solução percolada foi inferior ao limite de detecção do método utilizado. Com o volume de lixiviado e a concentração de N-NH₄⁺, de N-NO₃⁻ e de potássio na solução, calculou-se a quantidade perdida por lixiviação (Quadro 4). As características determinadas no lixiviado foram analisadas estatisticamente por meio de contrastes ortogonais (Quadro 5).

Quadro 1. Caracterização física e química dos solos

Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila	pH	N-NH ₄ ⁺	N-NO ₃ ⁻	K	P	Carbono Orgânico
g/kg				mg/kg				g/kg	
Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico – LVAd1									
2,7	4,9	0,2	2,2	5,15	9,79	3,44	8,0	0,0	9,2
Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico – LVAd2									
4,0	1,8	0,5	3,7	4,55	9,33	5,08	20,0	1,5	21,2
Latossolo Vermelho distroférico – LVdf									
1,9	1,1	1,9	5,1	5,14	17,89	2,23	28,0	0,8	37,5
Latossolo Vermelho distrófico – LVd									
0,8	0,3	1,1	7,8	4,79	10,24	87,99	52,0	3,4	41,1

Quadro 2. Quantidade de fertilizante aplicado nas colunas de 2,4 L de solo e quantidade de nitrogênio, fósforo e potássio resultante da aplicação

Formulação	Quantidade de Fertilizante	Nitrogênio			Fósforo	Potássio
		N-NH ₄ ⁺	N-NO ₃ ⁻	Total		
mg/coluna						
15-30-15	366	29	26	55	48	46
6-12-36	916	14	41	55	48	274
15-5-30	2.202	81	249	330	48	548

Quadro 3. Volume médio de efluente, considerando o solo, o fertilizante e a lâmina aplicada

Solo	Fertilizante	Lâmina ^{1/}	Fertirrigação	Primeira	Segunda	Volume Total	
				Irrigação	Irrigação		
-----mL-----							
LVAd1	15-30-15	F	219	-	-	219	
		F + I	236	235	-	471	
		F + I + I	230	232	237	699	
	6-12-36	F	218	-	-	218	
		F + I	222	237	-	459	
		F + I + I	232	235	238	705	
	15-5-30	F	226	-	-	226	
		F + I	229	235	-	464	
		F + I + I	237	236	241	714	
	Média			228	235	239	
	LVAd2	15-30-15	F	277	-	-	277
			F + I	278	275	-	553
			F + I + I	252	290	281	823
		6-12-36	F	279	-	-	279
			F + I	277	279	-	556
F + I + I			281	273	278	832	
15-5-30		F	273	-	-	273	
		F + I	276	279	-	555	
		F + I + I	275	282	278	835	
Média			274	280	279		
LVdf		15-30-15	F	313	-	-	313
			F + I	290	289	-	579
			F + I + I	280	300	302	882
		6-12-36	F	311	-	-	311
			F + I	290	279	-	569
	F + I + I		302	305	303	910	
	15-5-30	F	264	-	-	264	
		F + I	303	310	-	613	
		F + I + I	307	284	303	894	
	Média			296	295	303	
	LVd	15-30-15	F	315	-	-	315
			F + I	325	317	-	642
			F + I + I	335	305	320	960
		6-12-36	F	316	-	-	316
			F + I	321	310	-	631
F + I + I			320	310	313	943	
15-5-30		F	322	-	-	322	
		F + I	322	317	-	639	
		F + I + I	336	311	320	967	
Média			324	312	318		

^{1/} F e I indicam fertirrigação e irrigação, respectivamente.

Quadro 4. Quantidade de amônio, nitrato e potássio perdida por lixiviação, condutividade elétrica (CE) e pH das soluções percoladas, considerando o solo, o fertilizante e a lâmina aplicada

Solo	Fertilizante	Lâmina ^{1/}	-----μmolc-----		K	CE	pH
			N-NH ₄ ⁺	N-NO ₃			
LVAd1	15-30-15	F	243	161	40	0,242	7,39
		F + I	293	266	59	0,186	7,51
		F + I + I	716	406	103	0,189	7,58
	6-12-36	F	264	1.341	117	0,834	6,59
		F + I	567	504	87	0,214	7,23
		F + I + I	537	1.019	142	0,295	7,39
	15-5-30	F	216	517	96	0,447	7,32
		F + I	712	1.833	245	0,656	5,64
		F + I + I	1.040	2.929	294	0,495	7,02
Média			510	997	131	0,395	7,07
LVAd2	15-30-15	F	159	55	40	0,238	6,03
		F + I	527	269	84	0,179	7,47
		F + I + I	654	1.649	212	0,347	6,87
	6-12-36	F	219	556	120	0,392	6,03
		F + I	634	566	79	0,197	7,07
		F + I + I	1.014	1.783	201	0,348	6,43
	15-5-30	F	183	249	71	0,244	7,49
		F + I	476	338	99	0,198	7,36
		F + I + I	929	3.541	349	0,572	6,66
Média			533	1.001	139	0,302	6,82
LVdf	15-30-15	F	294	136	98	0,240	7,52
		F + I	461	307	79	0,197	7,45
		F + I + I	746	587	120	0,200	6,69
	6-12-36	F	425	334	71	0,281	7,03
		F + I	371	154	78	0,181	6,70
		F + I + I	627	916	140	0,240	6,67
	15-5-30	F	186	161	40	0,165	6,84
		F + I	419	135	90	0,193	7,21
		F + I + I	852	2.395	222	0,387	6,71
Média			487	569	104	0,232	6,98
LVd	15-30-15	F	265	102	32	0,132	7,58
		F + I	569	2.109	266	0,646	6,74
		F + I + I	828	2.695	266	0,375	6,68
	6-12-36	F	235	159	36	0,175	7,01
		F + I	781	1.569	208	0,526	4,92
		F + I + I	658	3.280	305	0,476	6,58
	15-5-30	F	296	407	41	0,243	7,23
		F + I	584	404	105	0,230	7,20
		F + I + I	872	3.351	355	0,460	7,13
Média			565	1.564	179	0,363	6,79

^{1/} F e I indicam fertirrigação e irrigação, respectivamente.

Quadro 5. Contrastes ortogonais comparando a quantidade de amônio, nitrato e potássio, a condutividade elétrica e o pH das soluções percoladas, considerando o fertilizante (Fert) e a lâmina aplicada para cada solo em estudo

Fert	Lâmina ^{1/}	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈
15-30-15	F	-2	0	-2	0	0	0	0	0
	F + I	-2	0	1	-1	0	0	0	0
	F + I + I	-2	0	1	1	0	0	0	0
6-12-36	F	1	-1	0	0	-2	0	0	0
	F + I	1	-1	0	0	1	-1	0	0
	F + I + I	1	-1	0	0	1	1	0	0
15-5-30	F	1	1	0	0	0	0	-2	0
	F + I	1	1	0	0	0	0	1	-1
	F + I + I	1	1	0	0	0	0	1	1
N-NH₄⁺ (μmol_c)									
LVAd1		139**	200**	262**	423**	288**	-30	660**	328**
LVAd2		129	93	432**	127	605**	380*	520**	453*
LVdf		-20	11	310**	285**	74	256**	450**	433**
LVd		17	26	434**	259**	485**	-123	432**	288**
N-NO₃⁻ (μmol_c)									
LVAd1		746**	183*	175	140	-580	515	864**	-904
LVAd2		515**	408**	904**	1.380**	619**	1.217**	1.691**	3.203**
LVdf		339*	429**	311	280	201	762**	1.104**	2.260**
LVd		-107	-282	2.300**	586	2.266**	1.711**	1.471**	2.947**
Potássio (μmol_c)									
LVAd1		96**	96**	41	44	-3	55	174**	49
LVAd2		41**	40	108**	128**	20	122**	153**	250**
LVdf		8	21	2	41	38	62	116**	132**
LVd		-13	-16	234**	0	221**	97	189**	250**
Condutividade Elétrica (dS/m)									
LVAd1		0,29**	0,09	-0,06	0,00	-0,58*	0,08	0,13	-0,16
LVAd2		0,07*	0,03	0,03	0,17**	-0,12**	0,15*	0,14**	0,37**
LVdf		0,03	0,01	-0,04	0,00	-0,07	0,06	0,13**	0,19**
LVd		-0,03	-0,81	0,38**	-0,27	0,33**	-0,05	0,10	0,23
pH									
LVAd1		-0,63*	-0,41	0,16	0,07	0,72	0,16	-0,99	1,38*
LVAd2		0,05	0,66	1,14*	-0,60	0,72	-0,64	-0,48	-0,70
LVdf		-0,36	0,12	-0,45	-0,76	-0,35	-0,03	0,12	-0,50
LVd		-0,32	1,02**	-0,87	-0,06	-1,26*	1,66**	-0,07	-0,07

^{1/} F e I indicam fertirrigação e irrigação, respectivamente.

*, **: Significativo a 5 e 1%, respectivamente, pelo teste F.

As perdas de N-NH_4^+ foram próximas para os quatro solos, registrando-se somente diferenças para os dois valores mais extremos: LVdf (487 μmol_c) e LVd (565 μmol_c). Considerando a lixiviação do amônio em resposta ao fertilizante utilizado na aplicação, somente o solo mais arenoso, o LVAd1, apresentou diferenças para a fonte (Quadro 5). Nesse solo, diferenças responderam mais às duas irrigações subsequentes à fertirrigação quando se utilizou o fertilizante 15-5-30, o que pode ser explicado pela maior quantidade de amônio aplicada por este fertilizante. Independente do fertilizante utilizado como fonte de amônio, as irrigações subsequentes à fertirrigação provocaram a lixiviação deste íon (Quadros 4 e 5).

A elevada mobilidade do nitrato é evidenciada pela resposta de três dos solos utilizados (LVAd1, LVAd2 e LVdf) às fontes desse ânion (Quadros 4 e 5). Os fertilizantes 15-30-15, 6-12-36 e 15-5-30 incorporaram quantidades de N-NO_3^- na relação 1,0:1,6:9,6 (Quadro 2), desta forma era de se esperar que a aplicação do terceiro fertilizante listado fosse determinante para a perda de nitrato por lixiviação, nesses solos. No entanto, houve pouca variação na lixiviação de nitrato após a fertirrigação e a primeira irrigação. Entretanto, a segunda irrigação provocou perda acentuada de nitrato das colunas. Isso indica a necessidade de utilização de lâmina de água cuidadosamente determinada, para reduzir a possibilidade de contaminação dos lençóis freáticos. O LVd foi o solo que apresentou maior quantidade de nitrato perdida por lixiviação, sendo que o elevado teor inicial de nitrato deste solo foi marcante para este comportamento (Quadro 1).

Para o potássio, a resposta mais acentuada às fontes foi observada no LVAd1, material mais arenoso (Quadro 1). Para este íon, a resposta à lâmina de irrigação foi verificada, fundamentalmente, quando aplicado através do fertilizante 15-5-30, que incorporou a maior quantidade de potássio nas colunas (Quadros 4 e 5).

A condutividade elétrica da solução percolada alterou-se em resposta às lâminas de irrigação, havendo perda crescente de eletrólitos com a irrigação (Quadros 4 e 5). Poucas diferenças foram mostradas pelo pH (Quadros 4 e 5). Essa resposta era esperada pelas características do ensaio, bem como por ser uma determinação com resultado expresso na forma de logaritmo, que atenua o valor numérico associado a eventuais oscilações na atividade de hidrogênio.

A lixiviação dos elementos estudados, quando aplicados a Latossolos, apresentou a seqüência: $\text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{H}_2\text{PO}_4^-$. Essa constatação permite alertar para o risco de utilizar fertilizantes formulados na fertirrigação de Latossolos, o que pode levar à eventual contaminação de cursos de água com compostos nitrogenados e à localização excessivamente superficial de fósforo, com menor aproveitamento por parte da cultura.

Financiamento: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais, Brasil.

Literatura Citada

- BRAGA, J.M. e DEFELIPO, B.V. (1974). Determinação espectrofotométrica do fósforo em extratos de solos e plantas. R. Ceres, 21:73-85.
- KEMPERS, A.J. e ZWEERS, A. (1986). Ammonium determination in soil extracts by the salicylate method. Comm. Soil Sci. Plant Anal., 17:715-723.
- YANG, J.E.; SKOGLEY, E.O.; SCHAFF, B.E. e KIM, J.J. (1998). A simple spectrophotometric determination of nitrate in water, resin, and soil extracts. Soil Sci. Soc. Am. J., 62:1108-1115.

INFLUÊNCIA DAS PRÁTICAS CULTURAIS NA GESTÃO DAS RELAÇÕES AGRICULTURA / NATUREZA

Sampaio, E. P.

*Departamento de Geociências, Universidade de Évora (Portugal). tef: 266 745300; fax: 266 745397
<ems@uevora.pt>.*

Influence of the cultural practices in the management of the relationship agriculture/nature

Abstract

Agriculture and nature exercise deep influences one in the other, establishing quite complex relationships to each other. In fact, agriculture maintains a wide spectrum of species that they entrust it its survival and, simultaneously, the farming practices can have adverse effects in some natural resources. Processes of soil degradation, such as, desertification, erosion, reduction of soil organic matter content (SOM), contamination, salinity, compaction, and reduction in biodiversity, they can cause losses in the capacity of the soil to exercise its functions. However, farming can also contribute with solutions to the challenges of the climate global change. The Carbon sequestration can happen so much for a reduction in disturbance of the soil, as, for increasing the carbon in him introduced.

Like this, one of the objectives of the farming should be, to reach the right balance among competitive production and respect for the nature and atmosphere, for example, in what he refers to the protection of the soil against the erosion, maintenance of the SOM and it structure.

So, once most of the soils explored by the man, they are that in that the human being turned them, it is necessary, to know how adapt the farming systems to the edafo-climatic potentialities, finding sustainability uses.

This way, the objective of this work is to disclose the results obtained in a rehearsal where it was evaluated the behavior and correlation among the soil capacity of water retention, SOM, stability and aggregate size distribution, and bulk density, in a comparative study among two different systems of wheat crop production, one of them with resource at no tillage (NT), along 10 serial years, that is to say, conservative system, and the another with conventional tillage (CT). This study was done in a Vertic Cambisol of the South of Portugal (Beja).

The obtained results demonstrated that, soil water retention, SOM, and aggregation coefficient, increased in the conservative farming system, while bulk density decreased, being observed the largest differences in the layers Bw and CB. Thus, soil potentialities to develop in the sense of the recovery of its characteristics and natural potentialities increased, favouring the capacity to exercise its functions, such as, manage water resources, C sequestration, allow a larger biodiversity, resist to the erosion and compaction, among others. Besides, it was verified to exist a significant correlation ($p > 0,05$) between all study properties and the farming system type.

This takes to the confirmation of the conservative effects of this alternative farming system (NT), along 10 serial years, once these alterations in its properties, drive to largest productivities with smaller consumption of production factors, but above all, with better use of those sensitive resources that the soil and the water are, in a Mediterranean climate.

Word-key: Agriculture; Nature; Soil; Water; Farming system.

Introdução

A preservação da natureza e a agricultura estão profundamente interligadas através das influências, quer físicas quer químicas que se estabelecem em ambos os sentidos. Por um lado, a agricultura funciona como um garante da sobrevivência de várias espécies e pode contribuir muito positivamente no sequestro do carbono, com todas as suas consequências na mudança global do clima. Por outro lado, a agricultura pode ter efeitos nocivos em alguns recursos naturais, nomeadamente no solo e na biodiversidade.

Assim sendo, uma vez que a maioria dos solos explorados pelo homem, são aquilo em que o ser humano os tornou, é necessário, que a agricultura saiba adequar os sistemas de exploração da terra às potencialidades edafo-climáticas, alcançando o equilíbrio certo entre produção competitiva e respeito pela natureza e ambiente. Ora, segundo BASTIN, et al (2002), os sistemas de produção que visam a protecção e manutenção dos seus próprios recursos, entre os quais água, solo e matéria orgânica, mostram ser os mais favoráveis para o desenvolvimento de habitats funcionais.

O recente interesse em avaliar a qualidade do recurso solo, tem sido estimulado por um crescente conhecimento ou consciência de que o solo é um componente crítico importante da biosfera terrestre funcionando, segundo DORAN e PARKIN (1994), não somente como base de produção de comida e

fibras, mas também como manutenção da qualidade local, regional e mundial do ambiente. Aliás, já HABERERN (1992), chamou a atenção para o interesse do “índice de saúde do solo”, o qual foi estimulado pela percepção de que saúde, bem estar e/ou felicidade do ser humano estão associados à qualidade e saúde dos solos. DORAN e PARKIN (1994), reforçaram esta ideia ao afirmar que muito mais do que o ar ou a água, a qualidade do solo tem um profundo efeito na sanidade e produtividade de um dado ecossistema e ambientes com ele relacionados. Contudo, enquanto que para o ar e a água nós temos padrões de qualidade definidos, a qualidade do solo tem sido difícil de definir e quantificar. Estes autores consideram como sua proposta de definição de qualidade do solo a seguinte: “qualidade de um solo é a sua capacidade para funcionar em ecossistemas limitados, de forma a sustentar a produtividade biológica, manter a qualidade do ambiente e promover a saúde das plantas e animais”.

CARVALHO (2002), afirma que a degradação sistemática dos solos agrícolas conduz a uma perda da sua fertilidade, com a conseqüente diminuição de produtividade da terra e uma menor resposta à incorporação de factores. Assim sendo e no que diz respeito à actividade agrícola e protecção do solo, economia e ambiente, estes não são objectivos em conflito, mas sim duas faces da mesma moeda. Aliás, segundo este autor existe uma clara responsabilidade do Homem no estado actual de degradação da maioria dos solos portugueses. Em 2002, CARVALHO et al, observaram que, por exemplo, o baixo conteúdo dos solos portugueses, em matéria orgânica, não é uma consequência inevitável do clima mediterrânico, mas sim o resultado de sistemas de mobilização demasiado intensivos e de sistemas de culturas que poucos ou nenhuns resíduos orgânicos deixam no solo.

Além disso, segundo POLYAKOV e LAL (2004), o teor de carbono orgânico do solo é um importante componente do ciclo global do Carbono, o qual tem a capacidade de influenciar o clima global do planeta, que é um outro problema actual de elevada responsabilidade humana. Para gerir o espaço efectivamente, é necessário ir atrás das suas percepções tradicionais e olhar o espaço como uma série de sistemas e subsistemas interligados, tanto naturais como antropogénicos. Nas áreas rurais a situação é mais complexa. A agricultura e outras formas primárias de actividades de produção modificam o espaço natural. Esta exploração do espaço, contudo, pode coexistir com vários elementos de biodiversidade e, reter ou mesmo aumentar certos valores naturais, note-se, se for gerida adequadamente (EUROPEAN ENVIRONMENTAL AGENCY, 2000).

Objectivos

Neste trabalho, o objectivo principal foi o de avaliar o comportamento e a correlação entre várias características do perfil cultural, num estudo comparativo entre dois sistemas de produção de cereais de sequeiro, sendo um deles conservador e o outro tradicional, num solo típico das condições edafoclimáticas do Alentejo. A principal preocupação esteve, então, na análise da capacidade que os sistemas de agricultura alternativa têm, para contribuir para a preservação, ou mesmo recuperação das características físicoquímicas do recurso solo.

Material e Métodos

Para avaliar esta situação recorreu-se a um ensaio de produção de cereais de sequeiro, instalado no Sul de Portugal (Beja), num clima Mediterrâneo, num Vertic Cambisol, sujeito a dois sistemas de mobilização do solo diferentes, sendo um deles com recurso a sementeiras directas ao longo de 10 anos consecutivos, e o outro com sementeiras tradicionais.

Caracterização do Sistema de “Rotação Tradicional de Sequeiro” – (ST)

- Rotação de culturas - (Girassol . Trigo Mole . Cevada Dística), com recurso ao seguinte sistema de mobilizações da terra, tratamentos fitossanitários e adubações:
- Girassol - Lavoura em Novembro com charrua de aivecas até à profundidade de 30 cm. Gradagem e, por vezes, passagem de vibrocultor na preparação da cama da semente. Sementeira, rolagem e duas mondas mecânicas durante o ciclo vegetativo. Não se efectua qualquer tratamento fitossanitário nem adubação.
- Trigo Mole - Duas gradagens cruzadas a 30 cm de profundidade para a preparação da cama da semente. Sementeira com semeador em linhas e rolagem. Aplicação de "Tribunil" como tratamento fitossanitário. Adubação de fundo com Azoto, Fósforo e Potássio. Adubação de cobertura Azoto.

- Cevada Dística - Duas gradagens cruzadas a 30 cm de profundidade para a preparação da cama da semente. Sementeira com semeador em linhas e rolagem. Aplicação de "Tribunil" como tratamento fitossanitário. Adubação de fundo com Azoto, Fósforo. Adubação de cobertura com Azoto.

Caracterização do Sistema Alternativo: “Sementeira Directa ao longo de 10 anos” – (SD10)

- Rotação de culturas - (Girassol . Trigo Mole . Cevada Dística), com recurso a sementeiras directas ao longo dos últimos 10 anos consecutivos, de acordo com seguinte sistema de mobilizações da terra, tratamentos fitossanitários e adubações:
 - Girassol - Controlo de infestantes em pré sementeira (início de Março), com recurso a uma mistura de um herbicida total, sistémico e não residual, o glifosato, com um herbicida hormonal para plantas de folha largas. Sementeira directa com utilização de semeador próprio para o efeito em meados do mesmo mês, sem adubação.
 - Trigo Mole - Controlo de infestantes em pré sementeira logo que o solo se encontra em condições físicas. Este controlo foi efectuado com recurso a uma mistura de um herbicida total, sistémico e não residual, o glifosato, com um herbicida hormonal para plantas de folha largas. Sementeira com utilização de semeador de sementeira directa, efectuada uma semana depois e em simultâneo com a adubação de fundo que utilizou Azoto e Fósforo. A adubação de cobertura foi efectuada com Azoto no fim de Janeiro ou início de Fevereiro. No início da Primavera foi efectuado um novo controlo de infestantes. A colheita deu-se em princípios de Julho.
 - Cevada Dística - Controlo de infestantes em pré sementeira logo que o solo se encontra em condições físicas. Este controlo foi efectuado com recurso a uma mistura de um herbicida total, sistémico e não residual, o glifosato, com um herbicida hormonal para plantas de folha largas. Sementeira com utilização de semeador de sementeira directa, efectuada cerca de 10 dias depois, em simultâneo com a adubação de fundo que utilizou Azoto e Fósforo. A adubação de cobertura foi efectuada com Azoto em meados de Fevereiro. No início da Primavera foi efectuado um novo controlo de infestantes. A colheita deu-se em fins de Junho.

Comparando estes dois sistemas de produção ressalta que apesar das culturas e rotação serem iguais, existem diferenças no sistema de mobilizações do solo, de controlo de infestantes e adubações.

Foram recolhidas amostras com cerca de um quilo de material terroso, de 10 em 10 cm de profundidade até às camadas C, (entre 40 e 60 cm de profundidade), a fim de efectuar diversas análises laboratoriais, entre as quais, pF 2.54, pF 4.2, o teor de Matéria Orgânica, Coeficiente de Agregação e Densidade Aparente, a fim de diferenciar os efeitos do trabalho no solo às diferentes profundidades ou horizontes de cada perfil. Para cada indicador analisado, foram calculadas as médias de cada conjunto de cinco repetições.

Foram igualmente avaliadas as correlações entre cada indicador e o tipo de sistema de produção, através do cálculo do Coeficiente de Correlação de Pearson (r), e respectiva significância (p) numa análise bi-caudal.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos foram os que se podem observar nos gráficos da Figura 1. Estes, demonstraram que, tanto a capacidade de armazenamento de água, como o teor em matéria orgânica, como ainda, o coeficiente de agregação, aumentaram no sistema de sementeira directa, enquanto a massa volúmica aparente decresceu.

Em todos os indicadores estudados se pode observar uma diferença considerável, para melhor, desde a superfície, acentuando-se mais as diferenças, nas camadas abaixo dos -20 cm de profundidade.

São de salientar as diferenças nos teores em matéria orgânica, os quais ultrapassam a fasquia dos 2 % à superfície do sistema SD10, conseguindo manter-se, até aos -30 cm de profundidade em valores muito semelhantes aos apresentados na camada superficial do sistema ST. Aliás, aos -40 cm de profundidade, o perfil SD10 apresenta valores de matéria orgânica muito semelhantes aos do perfil ST entre os -10 e -20 cm.

No que respeita à massa volúmica aparente, esta mostra valores muito semelhantes nas camadas superficiais de ambos os sistemas, provavelmente pela ausência de mobilização no sistema SD10, o qual leva a uma situação semelhante à de uma compactação. Contudo, tal situação é revertida logo abaixo

dos 10 cm de profundidade, uma vez que a verdadeira compactação se verifica nas camadas sub-superficiais do solo sujeito ao sistema ST.

Pode observar-se ainda, não só a variação dos vários indicadores ao longo dos dois perfis correspondentes aos dois sistemas em estudo (SD10 e ST), mas também, o comportamento de cada um deles em profundidade, e ainda, a própria diferenciação de camadas apresentada em cada perfil.

No sistema SD10, o perfil do solo, perde as características típicas da influência humana sobre a camada superficial, ao mesmo tempo que ganha uma maior diferenciação de camadas em profundidade, desenvolvendo a formação de um horizonte Bw bem definido. Além disto, aos 40 cm de profundidade, o perfil do sistema SD10 ainda tem uma camada de transição, BC, com maiores potencialidades para a exploração das raízes das culturas que o seu correspondente no sistema ST, o qual apresenta uma camada BwC, logo a partir dos 20 cm de profundidade e C a partir dos 30 cm.

Quanto aos valores do Coeficiente de Correlação de Pearson, entre os sistemas de exploração e cada um dos indicadores, estes revelaram obter os valores de significância (p) que se apresentam na Tabela 1, onde CU é a Capacidade de Água Utilizável, (pF_{2,54} – pF_{4,2}).

Figura 1- Gráficos comparativos entre ST/SD10.

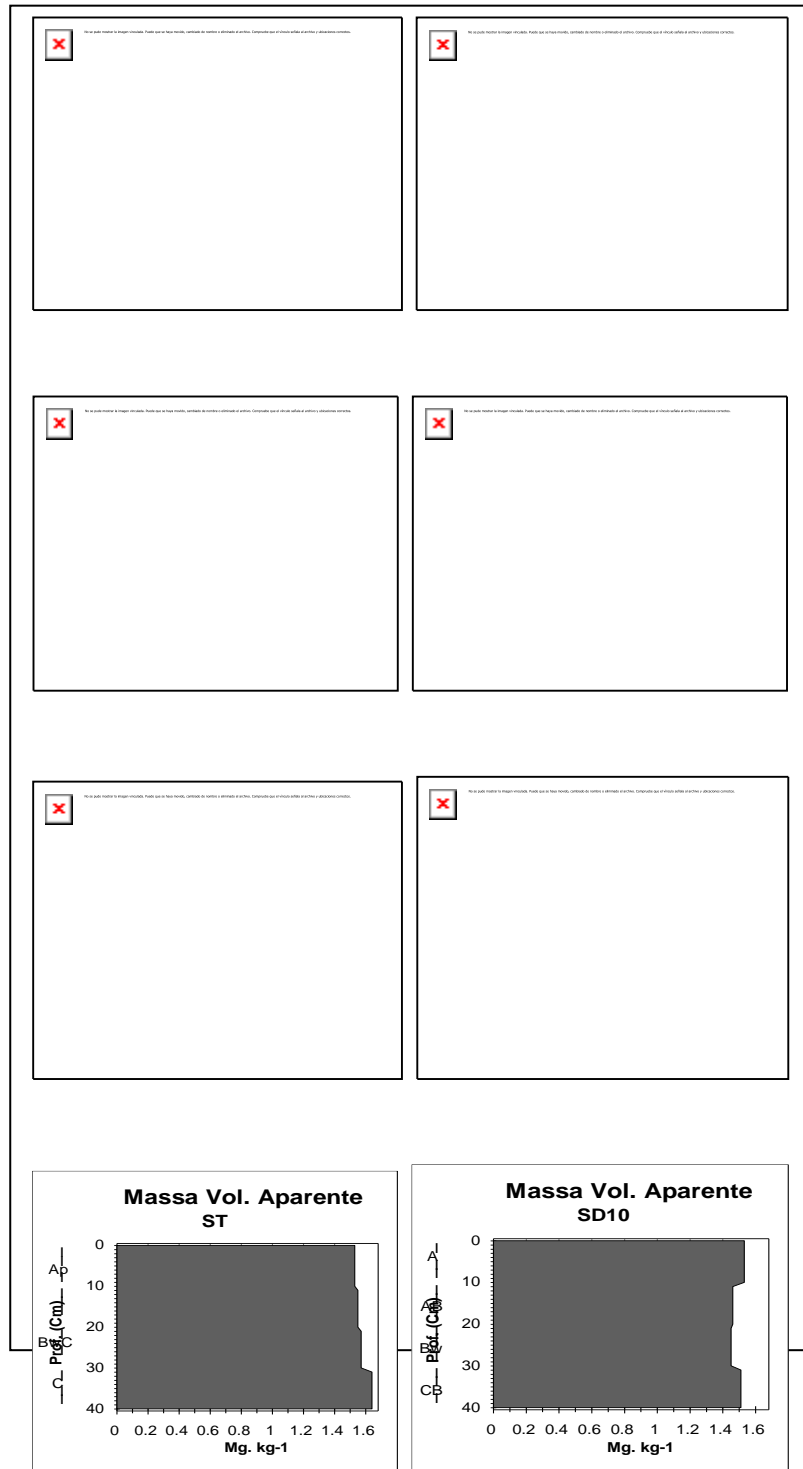


Tabela 1- Significância entre a diferença no sistema de produção e os indicadores avaliados.

Significância	CU	Mat. Org.	Coef. Agr.	Mass. Vol. Ap.
p	0,733	0,775	0,805	0,669

Conclusões

Após a análise e discussão dos resultados apresentados, pode concluir-se que em regiões interiores de Climas Mediterrâneos, num “Vertic Cambisol”:

- A Capacidade de Armazenamento de Água no solo, aumenta consideravelmente quando se recorre a sistemas de agricultura conservadores, como por exemplo o de sementeiras directas, ao longo do todo o perfil. Estes valores, representam uma grande salto qualitativo na capacidade dos solos para a manutenção da vida vegetal e da resistência à desertificação, a qual, não é mais do que uma consequência da incapacidade do solo para reter água e portanto, para manter a base funcional das cadeias alimentares.
- O teor de Matéria Orgânica, aumenta significativamente quando se recorre a sistemas de sementeiras directas, alcançando ao fim de 10 anos, níveis muito próximos dos (2%), ao longo do todo o perfil. Estes valores em solos de textura fina, como é o caso, representam um grande salto qualitativo em muitas outras características que influem na fertilidade do solo tanto a nível físico, como químico e biológico (Massa Volúmica Aparente; Compactação; Porosidade; Estabilidade da Agregação; Granulometria dos Agregados; Capacidade de Retenção de Água; C/N; Capacidade de Troca Catiónica; Grau de Saturação com Bases; etc), dos quais, alguns foram aqui apresentados e demonstraram ter uma correlação bastante significativa ($p > 0,05$) com o sistema de produção. Além disso o teor em matéria orgânica em SD10, também é superior em profundidade e, portanto, a sua influência benéfica no solo, alcança camadas mais afastadas da superfície e demonstra uma importante capacidade para contribuir para o sequestro do CO₂.
- O Coeficiente de Agregação, também aumenta quando se recorre a sistemas de sementeiras directas, demonstrando assim que estes sistemas têm uma elevada capacidade de conferir estabilidade e resistência à degradação dos solos.
- A Massa Volúmica Aparente decresce quando se recorre a sistemas de agricultura conservadores, apesar de se concluir que a camada superficial dos solos sujeitos a este sistema, mostra uma certa “compactação”, consequência, por um lado da ausência de mobilizações, e por outro lado, da presença dos sistemas radiculares das culturas que permanecem no solo ao longo dos anos, enquanto estão a sofrer o processo de humificação e assim conferem a esta camada, uma maior densidade aparente.
- Os perfis dos solos sujeitos a sistemas de agricultura conservadores, adquirem maior diferenciação de camadas e maior espessura do “pedon” permitindo melhores condições para o desenvolvimento de habitats funcionais e da produção vegetal, fonte de energia indispensável à vida.
- Tudo isto leva à confirmação dos efeitos de conservação das características físico-químicas dos solos, induzidos por sistemas de produção com recurso a sementeiras directas.
- Este sistema provou representar, não só um potencial de conservação, mas acima de tudo, um potencial de recuperação do recurso solo, ou seja, uma importante alternativa no sentido da preservação ambiental e da reconversão energética, trazendo para a agricultura respostas inequívocas quanto ao seu papel nas futuras sociedades e natureza.

Bibliografia

- European Environmental Agency, "Annual Report 1999", European Environment Agency, Copenhagen, (2000).
- G. N. Bastin; J. A. Ludwig; R. W. Eager; V. H. Chewings e A. C. Liedllof, “Indicators of landscape function: comparing patchiness metrics using remotely-sensed data from rangelands” *Ecological Indicators*, 1(4), (2002). Pp.247-260.
- J. W. Doran e T. B. Parkin, “Defining and assessing soil quality”, *Proceedings of a symposium: Defining Soil Quality for a Sustainable Environment*, (1994).
- J. Haberern, “Viewpoint: a soil heath index”, *Journal of Soil Water Conservation*, 47(6), (1992).
- M. Carvalho, “Sementeira directa - Aspectos agronómicos e edáficos”, *Actas do 1º Congresso Nacional de Mobilização de conservação do solo*, (2002), Evora (Portugal); Pp.39-50.
- M. Carvalho; G. Basch; M. Brandão; F. Santos e M. Figo, “A sementeira directa e os resíduos das culturas no aumento do teor de matéria orgânica do solo e na resposta da cultura do trigo à adubação azotada”, *Actas do 1º Congresso Nacional de Mobilização de Conservação do Solo*, (2002), Evora (Portugal). Pp.185-191.

V. Polyakov e R. Lal, "Modeling soil organic matter dynamics as affected by soil water erosion", *Environment International*, 30(4), (2004). Pp.547-556.

IMPACTOS DE LA REHABILITACIÓN SOBRE INDICADORES DE LA CALIDAD DEL SUELO EN LA CUENCA HIDROLÓGICA DE ZIRAHUÉN, MICHOACÁN (MÉXICO)

Carlos Sánchez-Brito¹, Antonio Roldán-Garrigos², Mario Tiscareño-López¹, Fuensanta Caravaca-Ballester², M. Teresa Hernández², Carlos García², Miguel Velásquez-Valle¹, Lucas Madrigal-Huendo¹.

¹INIFAP, Morelia, Michoacán (México); ²CSIC-CEBAS, Murcia (España); csbrito@integra.net.mx.

Abstract:

Microbial activity developed after organic matter addition is responsible for aggregate formation and stabilization. There is a close relationship between soil physical and chemical properties. In this research project the enzyme use is remarked, since enzymes are very sensitive indicators to measure rapidly soil changes, as a parameter to define soil quality that is indirectly related to the biological activity within the soil. The objective of this paper is to present the advances of biochemical (enzyme activity), and stability of soil aggregates transformations in the soil after applying watershed rehabilitation treatments. The experimental site is located in the Zirahuen Watershed, within the temperate lake region of Patzcuaro-Zirahuen, Michoacan State, Mexico. To measure rehabilitation treatments effects on soil quality indexes five small-scale experimental watersheds were instrumented on natural slopes. A different sustainable production option was used in each small watershed, as possible treatment for watershed rehabilitation. Five enzyme activities (phosphatase, urease, protease, β glucosidase, and dehydrogenase). Rehabilitation treatment, and tillage effects on evaluated variables were tested with a variance analysis, and media comparisons (LSD) were done. It is concluded that it is possible to improve degraded areas soil quality restoring its structure, microbial activity, and enzyme activity by the use of new productive options such as conservation tillage, and the use of crop residues, establishment of grasses, and forest plantations. Specially for corn, the combination of conservation tillage plus a 33 per cent previous crop residue cover, and the addition of a legume might be considered as an effective beneficial technology, due to its fast effect to improve soil quality.

Keywords: Watershed; Rehabilitation; Soil quality; Soil enzyme activity

Palabras Claves: Cuencas, Rehabilitación, Calidad del Suelo, Actividad Enzimática

INTRODUCCIÓN

La actividad microbiana, desarrollada después de la incorporación de materia orgánica, es responsable de la formación de agregados y su estabilización (Martens et al., 1992). Existe una estrecha relación entre las propiedades físicas y bioquímicas del suelo. Cuando la estructura se rompe el desprendimiento de las partículas y los escurrimientos se incrementan y la retención de agua e infiltración se reduce. Los índices de calidad del suelo se pueden obtener a partir de sus propiedades bioquímicas, con las que se busca un índice de calidad del suelo, que permita hacer el diagnóstico. Existen más de 15 propiedades bioquímicas que pueden utilizarse para la obtención de índices; y en este proyecto se destaca el uso de las enzimas, que son indicadores muy sensibles para medir en forma rápida los cambios que ocurren en el suelo, como un parámetro que define su calidad y que indirectamente está relacionado con la actividad biológica que ocurre en éste. El objetivo de este trabajo es presentar avances de las transformaciones bioquímicas (actividad enzimática)-biológicas que tienen lugar en el suelo después de aplicar tratamientos de rehabilitación de cuencas hidrológicas.

MATERIALES Y METODOS

El sitio experimental se ubica en la cuenca hidrológica de Zirahuén, localizada en la región templada lacustre de Pátzcuaro-Zirahuén en el Estado de Michoacán (México) y es representativo de la agricultura de ladera que se realiza en esta región. El clima es templado subhúmedo, con lluvias en verano con un promedio anual de 1.000 mm a⁻¹. La temperatura media anual es de 14.5 °C. Los suelos son de origen volcánico conocidos como Andosoles. La pendiente de los terrenos varía de 8 a 45 %. El sistema de producción que predomina en la región es conocido como “año y vez”; en este sistema el productor siembra la tierra un año y el siguiente la descansa. Se instrumentaron cinco microcuencas naturales en

terrenos de ladera. La superficie de cada microcuenca varió de 3.500 a 4.500 m². En cada una de ellas se colocó una opción de producción sostenible diferente, como tratamiento posible para la rehabilitación de cuencas hidrológicas. En la primera microcuenca, se sembró avena para forraje en labranza mínima asociada con una leguminosa forrajera, veza *Vicia villosa* en la segunda, se estableció maíz para grano bajo el sistema “año y vez”; en la tercera, también se sembró maíz para grano, pero con cero labranzas; en la cuarta, se estableció una pradera de pasto llorón *Eragrostis curvula*; y en la quinta, una plantación de pinos. Como estructuras auxiliares para la evaluación de los impactos se utilizaron lotes de escurrimiento de 20 m de largo por 2 m de ancho, en donde se hicieron evaluaciones del impacto de los tratamientos de laboreo del suelo.

Se determinaron cinco actividades enzimáticas (fosfatasa, ureasa, proteasa, β glucosidasa y dehidrogenasa). La dehidrogenasa se determinó siguiendo el método de Skujins, modificado por García *et al.* (1997), La ureasa y la proteasa se determinaron como el NH₄⁺ liberado en la reacción de hidrólisis (Nannipieri., 1980). La actividad fosfatasa, se determinó también utilizando un sustrato por espectrometría (Tabatabai and Bremner 1969). La β glucosidasa se determinó por la técnica de Hayano y Tubaki, 1985, modificada por Masciandaro *et al.*, 1994), también utilizando un sustrato y por espectrofotometría. Los efectos de los tratamientos de rehabilitación y laboreo en las variables evaluadas se probaron en un análisis de varianza y se hicieron comparaciones entre medias (LSD). Se consideraron otros cuatro indicadores químicos: Carbón Orgánico Total (COT), determinado por oxidación con dicromato de potasio en un medio sulfúrico (Yeomans y Bremner, 1989), Carbón Soluble en Agua (CSA) en extractos acuosos del suelo y por oxidación con dicromato de potasio (Sims y Haby, 1971), Carbono Hidrosoluble (CHSA) determinado por el método de Brink *et al.* (1960) y Biomasa de Carbono Microbiano (C) usando el método fumigación-extracción (Vance *et al.*, 1987).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La actividad enzimática más alta para la fosfatasa se observa en el tratamiento de rehabilitación en el cual se sembró la avena bajo el esquema de labranza mínima y con la incorporación de la una leguminosa forrajera (veza forrajera) 30,39 μ moles PNP g⁻¹ h⁻¹, le siguen los tratamientos en los cuales se utilizó la siembra de pastos y las plantaciones forestales 27,52 y 27,45 respectivamente. El tratamiento en el que se manifestó menos la actividad enzimática de la fosfatasa, fue el tratamiento de rehabilitación en el cual la siembra se hace en forma tradicional, con movimiento del suelo y sin dejar rastrojo de la cosecha anterior sobre la superficie del suelo (22,47 μ moles PNP g⁻¹ h⁻¹). La actividad enzimática para la glucosidasa fue significativamente más alta cuando se rehabilitó con plantaciones forestales, le siguió el tratamiento de rehabilitación con avenas forrajeras y aquél en donde se utilizó la siembra de pastos. La actividad enzimática más baja también se observa con el tratamiento tradicional de siembra con movimiento del suelo y se utiliza el rastrojo para alimentar al ganado.

En lotes de escurrimiento, se observó el impacto de varios tratamientos de laboreo en la actividad enzimática de los suelos, comparados con el sistema tradicional de manejo del suelo de la región Los tratamientos de cero labranzas influyeron positivamente sobre las actividades enzimáticas ureasa y fosfatasa, mientras otras enzimas no se vieron afectadas. La ureasa y la proteasa se incrementaron con la adición de residuos de la cosecha anterior, debido al nitrógeno de los residuos de la misma (García *et al.*, 1997). La actividad enzimática de la deshidrogenasa, ureasa y proteasa aumentó con la inclusión de una leguminosa en el sistema, mientras que la fosfatasa y la actividad de la β glucosidasa disminuyó. El aumento observado en la deshidrogenasa indica una mayor actividad microbológica (García *et al.*, 1997) como consecuencia de la adición de residuos de la cosecha anterior y la presencia de leguminosas. Se encontró una correlación altamente significativa ($r = 0,969$, $p < 0,05$) ente la actividad deshidrogenasa y la proporción de residuos que se utilizó como cobertura, sugiriendo que los residuos de cosecha fueron una excelente fuente de carbono y energía para la microflora del suelo. Las enzimas del suelo fueron buenos indicadores de fertilidad de éstos, ya que ellas están involucradas en el ciclo de los nutrientes más importantes. La actividad fosfatasa es una medida de la demanda microbiana, la cual aumentó con la adición de materia orgánica al suelo (Dick, 1992). Los valores más altos de actividad fosfatasa en el suelo se encontraron con la adición de residuos de cosecha. El carbón orgánico total (COT) se incrementó con todos los tratamientos en donde se agregaron residuos de la cosecha anterior, con

relación al tratamiento tradicional en donde hubo movimiento de suelo. El carbono total no fue influido por el uso de leguminosas. De la misma forma que el COT, hubo una relación directa entre la proporción de residuos de cosecha en las dos fracciones solubles en el agua (CSA y CHSA). El carbón de la biomasa microbiana (C), respondió a los tratamientos de una manera similar que las fracciones de carbón solubles en agua, incrementando en los tratamientos de cero labranza, en directa proporción a la adición de residuos y con el desarrollo de leguminosas en el sistema.

Impacto de diferentes tratamientos de agricultura conservacionista en la actividad enzimática de los suelos.

Tratamiento	Ureasa μmolNH_3 g^1h^1	Proteasa μmolNH_3 g^1h^1	Dehidrogenasa $\mu\text{gINTF g}^1$	Fosfatasa $\mu\text{molPNPg}^1\text{h}^1$	β glucosidasa $\mu\text{molPNPg}^1\text{h}^1$
LC-100 ¹	3,10 e	2,04 d	234 c	220 e	219 e
LC- 66 ²	1,51 d	0,65 b	149 b	142 d	228 e
LC-V- 33 ³	1,07 c	0,99 c	254 c	122 c	144 c
LC-F- 33 ⁴	1,04 c	0,71 b	235 c	129 cd	129 b
LC- 33 ⁵	0,80 b	0,27 a	105 a	135 cd	196 d
LC- 0 ⁶	0,76 b	0,35 a	79 a	102 b	95 b
LT ⁷	0,34 a	0,20 a	98 a*	70 a	98 a

¹ Labranza de conservación con adición de 100 % de residuos

² Labranza de conservación con adición de 66 % de residuos

³ Labranza de conservación con adición de 33 % de residuos y asociando con Veza

⁴ Labranza de conservación con adición de 33 % de residuos y asociando con Frijol

⁵ Labranza de conservación con adición de 33 % de residuos

⁶ Labranza de conservación sin adición de residuos

⁷ Labranza tradicional

* Valores con la misma literal en una misma columna son significativamente iguales (P <0.05).

Impacto de diferentes tratamientos de agricultura conservacionista en indicadores químicos del suelos.

Tratamiento	COT g kg^1	CSA $\mu\text{g g}^1$	CHSA $\mu\text{g g}^1$	C $\mu\text{g g}^1$
LC-100 ¹	42,0 e	426 e	44 e	654 d
LC- 66 ²	38,0 d	345 cd	36 bc	426 c
LC-V- 33 ³	34,3 c	353 d	42 de	495 c
LC-F- 33 ⁴	33,0 bc	344 cd	39 cd	488 c
LC- 33 ⁵	34,5 c	327 c	34 ab	345 b
LC- 0 ⁶	32,0 b	203 a	31 a	303 ab
LT ⁷	28,5 a	235 b	30 a*	264 a

¹ Labranza de conservación con adición de 100 % de residuos

² Labranza de conservación con adición de 66 % de residuos

³ Labranza de conservación con adición de 33 % de residuos y asociando con veza

⁴ Labranza de conservación con adición de 33 % de residuos y asociando con frijol

⁵ Labranza de conservación con adición de 33 % de residuos

⁶ Labranza de conservación sin adición de residuos

⁷ Labranza tradicional

* Valores con la misma literal en una misma columna son significativamente iguales (P<0.05)

Conclusiones

Se concluye que es posible mejorar la calidad de los suelos, con restauración de su estructura, actividad microbiana, y actividad enzimática, en tierras agrícolas degradadas, a través de la implementación de nuevas opciones productivas, como la labranza conservacionista y la aplicación de residuos de cosecha, uso de pastos y el uso de plantaciones forestales. En particular para maíz, el tratamiento combinado de

labranza conservacionista con una cobertura de 33 por ciento de residuos de la cosecha anterior e incorporando una leguminosa, se puede considerar una tecnología efectiva, debido a su rapidez para mejorar la calidad de los suelos.

REFERENCIAS

- Brink, R.H., Dubach, P., Lynch, D.L. 1960.** Measurements of carbohydrates in soil hydrolyzates with anthrone. *Soil Sci.* 89: 157-166.
- Dick, R.P. 1992.** A review: long term effects of agricultural systems on soil biochemical and microbial parameters. *Agric. Ecosyst. Environ.* 40: 25-36.
- García, C., Roldán, A., Costa, F. 1997.** Potencial use of dehydrogenase activity as an index of microbial activity in degraded soils. *Commun. Soil Sci. Plant Nutr.* 12: 123-134.
- Hayano, B., Tubaki, K. 1985.** Origin and properties of b-glucosidase activity of tomato field soil. *Soil Biol. Biochem.* 17: 553-557.
- Martens, D.A., J.B. Johanson, and W.T. Frankenberger. 1992.** Production and persistence of soil enzymes with repeated addition of organic residues. *Soil Sci.* vol.153: p. 53-61.
- Masciandaro, G., Ceccanti, B., García, C. 1994.** Anaerobic digestion of straw and piggery wastewater: II. Optimization of the process. *Agrochim.* 3: 195-203.
- Nannipier, P., Ceccanti, B., Cervelli, S., Matarese, E. 1980.** Extraction of phosphatase, urease, protease, organic carbon, and nitrogen from soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44: 1011-1016.
- Sims, J.R., Haby, V.A., 1971.** Simplified colorimetric determination of soil organic matter. *Soil Sci.* 112: 137-141.
- Tabatabai, M.A., Bremner, J.M. 1969.** Use of p-nitrophenyl phosphate in assay of soil phosphatase activity. *Soil Biol. Biochem.* 1: 301-307.
- Vance, E.D., Brookes, P.C. Jenkinson, D. 1987.** An extraction method of measuring microbial biomass carbon. *Soil Biol. Biochem.* 19: 703-707.
- Yeomans, J.C., Bremner, J.M. 1988.** A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 19: 1467-1476.

CAMBIOS EDÁFICOS PRODUCIDOS POR EL USO CITRÍCOLA EN UN OXISOL DE MISIONES (ARGENTINA)

Toledo Diana Marcela; Dalurzo Humberto Carlos; Vázquez Sara

Facultad de Ciencias Agrarias. Universidad Nacional del Nordeste. Sargento Cabral 2131. Corrientes. CP: 3400. República Argentina. E-mail: <toledo@agr.unne.edu.ar>

Abstract:

Knowledge about soil quality evolution in different agricultural practices is very important planning its use and sustainable management. The aim of this experiment was to determine the effect on some soil properties of citrus use. In Oxisoles, a test was carried out; it consisted of two treatments: subtropical rainforest (Sv) and citrus use (Ci), with 4 randomized blocks. For each treatment, four 18 by 50 m plots were used. In each of them, three soil composite samples were collected within a 0-10 cm depth. In citrus treatment, plots cultivated with 8-year-old plants were used. The assessed variables were organic carbon (CO), pH, assimilable phosphorus (PA), total nitrogen (Nt); organic phosphorus (Po), total phosphorus (PT), respiration, (RES), acid phosphatase activity (APA), potentially mineralizable nitrogen (NPM), organic matter particulate (POM). Analysis of the variance was made from the data which were obtained. The comparisons of the mean treatments were carried out through Duncan's Multiple Range Test ($P < 0.05$). The average CO content was higher in Sv (4.03 %) than in Ci (2.35). Despite N addition to Citrus, Nt and Npm were higher in Sv than in Ci. In MOP and its fractions, significant differences were found and the Sv showed the highest values. The highest means founded were RES (47.32 kg CO₂ ha⁻¹) and APA (683.98 mg of p-nitrophenol kg⁻¹ h⁻¹), corresponding at Sv, due to the high amount of available substrates, showing a highest biological activity. Founded differences in Po were not significant statistically. As a conclusion, the results in this study have shown that citrus use decreased CO, Nt, APA, NPM, MOP and RES, thus causing the soil to deteriorate and lose quality.

Key words: Citrus- oxisoles -soil quality

INTRODUCCION

El suelo constituye un recurso natural que resulta afectado por la degradación al ser destinado a la actividad agrícola sin un manejo adecuado, restringiéndose de este modo su capacidad productiva y aptitud.

En la Provincia de Misiones existe un conjunto de suelos denominados comúnmente "tierras coloradas" que poseen la mejor aptitud agrícola, en función de los gradientes de las pendientes y/o de los niveles de fertilidad, acidez y aluminio. En la última década, el cultivo de *Citrus*, ha adquirido gran importancia económica en distintos suelos de la mencionada provincia, entre los cuales se encuentran Oxisoles fácilmente erosionables.

La utilización racional del suelo implica la preservación de la materia orgánica (MO) y de la microflora asociada, para no deteriorar la estructura y la capacidad de regular la disponibilidad de macro y micronutrientes.

Doran y Parkin (1994) han incluido a la MO como el componente más importante a seleccionar entre un grupo de datos mínimos y necesarios para definir la calidad del suelo. La MO está compuesta por fracciones de diferente labilidad, las más lábiles, responsables de suministrar nutrientes a las plantas, son más sensibles a los cambios producidos por las prácticas de manejo del suelo y del cultivo.

Janzen et al. (1998) encontraron que el seguimiento del contenido de materia orgánica particulada (MOP) daba indicios de que el carbono orgánico particulado era la fracción que mejor representaba los cambios edáficos causados por los diferentes manejos, los que pueden ser atribuidos principalmente a la acumulación de materiales orgánicos lábiles parcialmente descompuestos o a sus respectivas tasas de descomposición. Así para efectuar una completa evaluación de la calidad de suelo, es necesario conocer indicadores que sean sensibles a la calidad de la MO, como lo es el potencial de mineralización de nitrógeno (NPM).

Para cuantificar la actividad del componente biótico, la respiración (RES) es uno de los parámetros más frecuentemente usado. Los datos de respiración de suelos presentan una amplia variabilidad ya que dependen de varios factores entre otros temperatura y humedad. En *Paleudults* de Río Grande do Sul

(Brasil) Bayer et al. (2001) mencionaron tasas de respiración de 108 Kg. de CO₂ ha⁻¹ día⁻¹ en suelos desnudos y de 233 Kg. de CO₂ ha⁻¹ día⁻¹ en suelos con una rotación de cultivos avena, vicia, maíz, caupí. Fierer y Schimel (2003), hallaron en Haploxerolles de California, con pasturas y *Quercus* sp., valores de respiración de 36 a 71 Kg. de CO₂ ha⁻¹ día⁻¹.

Existe una estrecha relación entre contenido de materia orgánica y la actividad enzimática, y ambos parámetros están influenciados por las prácticas de manejo.

Las enzimas fosfatasa constituyen un grupo de enzimas que catalizan la hidrólisis de ésteres y anhídridos del ácido fosfórico, su importancia radica en la mineralización del fósforo orgánico para su asimilabilidad por las plantas. La actividad de la fosfatasa ácida es sensible al manejo del suelo. Dalurzo et al. (2002) trabajando en Oxisoles, encontraron que la actividad de la fosfatasa ácida es mayor en la selva subtropical que bajo labranza convencional lo cual manifiesta su relación con el uso del suelo.

El fósforo (P) es uno de los elementos más críticos para la producción agropecuaria, debido a su relativa escasez edáfica, la elevada retención por parte de la matriz del suelo, la falta de reposición natural y la progresiva escasez de fuentes naturales (Higgs et al., 2000). Las fracciones más lábiles son dependientes de las propiedades físicas y químicas, pero puede, al mismo tiempo, controlar otras

variables, tal como la acumulación de materia orgánica. Las formas orgánicas del P tienen importancia en la nutrición fosfatada de las plantas en áreas tropicales, lo cual fue demostrado por numerosos estudios, constituyendo el Po del 29 al 65% del fósforo total (PT) de la superficie del suelo (Harrison, 1987). Ellert y Gregorich (1996) encontraron que el PT aumentaba un 24% en los horizontes superficiales, en los sitios con 15 años de cultivo, comparado con los adyacentes forestados; el aumento de las reservas fue atribuidas a la fertilización. El cultivo normalmente provoca la mineralización de la materia orgánica (MO) y el fósforo orgánico (Po) asociado.

El objetivo del trabajo fue estimar el efecto del sistema de producción cítricola sobre algunas propiedades químicas y biológicas del suelo, a fin de evaluar los cambios edáficos producidos.

MATERIALES Y METODOS

En la Provincia de Misiones, con clima subtropical húmedo y régimen pluviométrico isohigro sin estación seca, se estableció un ensayo en un *Eutrudox ródico* con dos tratamientos: selva subtropical (Sv) y uso cítricola fertilizado con N-P-K (Ci). El diseño fue en bloques completos aleatorizados, con cuatro parcelas de 900 m² por tratamiento. Se tomaron doce muestras compuestas de suelo de 0-10 cm por tratamiento. En el tratamiento de Citrus se emplearon parcelas con plantas de 8 años de edad, implantadas en lotes con veinte años de cultivos de escarda previos y con aplicaciones de fertilizantes (114 Kg de N, 55 Kg de P, 128 Kg de K y 35 Kg de Ca ha⁻¹ año⁻¹). Los controles de malezas se realizaron con desmalezadoras de eje vertical en los entre líneas y con aplicaciones de herbicidas en los líneas.

Se evaluaron las siguientes variables: a campo, RES (Sarrantonio et al. 1996); en laboratorio: pH, método potenciométrico en agua destilada, relación 1:2.5 (Dewis & Freitas 1970); carbono orgánico del suelo, COS (Nelson y Sommers 1996); MOP (Cambardella et al. 1999); fósforo asimilable, PA, Bray & Kurtz II (Dewis y Freitas 1970); Nt (Bremner y Mulvaney 1982); NPM (Waring y Bremner modificado por Keeney 1982); Po y PT, (Bowman 1989 y modificación Condron et al. 1990); actividad de las fosfatasas ácidas, APA (Eivazi y Tabatabai 1977).

Con los datos obtenidos se aplicó análisis de la variancia y la prueba de rangos múltiples de Duncan (P < 0,05) para las comparaciones entre las medias de los tratamientos.

RESULTADOS Y DISCUSION

El pH correspondió en todos los casos a suelos ácidos a ligeramente ácidos, y no hubo variaciones con el uso del suelo (Tabla 1).

El contenido promedio de COS en la Sv fue de 40,3 g kg⁻¹, similar a lo hallado en *Rodudultes* Típicos del sur de Misiones por Dalurzo (2002). El desmonte y uso cítricola posterior redujo el contenido de COS (23,5 g kg⁻¹) por incremento de la mineralización, con diferencias significativas con el testigo (P<0,0001).

El Nt fue mayor en la Sv que en el Ci ($P < 0.0001$), a pesar del aporte de fertilizante nitrogenado al *Citrus*, manteniéndose ambos tratamientos en rangos considerados como bien provistos. Similares resultados fueron hallados por Dalurzo (2002) en suelos prístinos bajo selva misionera, contrastando con suelos bajo yerba mate con labranza convencional. También el Ci presentó menores contenidos de NPM con respecto a la Sv, lo cual se vincularía a la estrecha relación existente entre el COS con el Nt y el NPM. Los promedios más elevados de RES ($47,32 \text{ kg CO}_2 \text{ ha}^{-1}$) y de APA ($683,98 \text{ mg de p-nitrofenol Kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$) correspondieron a la Sv, atribuidos a una mayor cantidad de sustratos disponibles para la flora y fauna, indicando una mayor actividad biológica ($P < 0,0344$; $P < 0,0001$). En base a la Guía de Interpretación de la USDA (*Woods End Research*, 1997), los valores de la Sv se encuadraron dentro de valores medios ($17,92 - 35,84 \text{ kg de CO}_2 \text{ ha}^{-1} \text{ día}^{-1}$) a ideales ($35,84 - 71,68 \text{ kg de CO}_2 \text{ ha}^{-1} \text{ día}^{-1}$) y el tratamiento de Ci entre valores medios de actividad biológica. Si bien el uso citrícola disminuyó la calidad del suelo por alejarse de una actividad biológica ideal, su valor promedio superó a lo hallado en Eutrodoxes del sur de Misiones bajo yerba (Dalurzo 2002) con manejo convencional ($30,1 \text{ Kg CO}_2 \text{ ha}^{-1}$), debido a que el manejo de Citrus permitió mantener una cubierta vegetal sin remociones durante los últimos ocho años, siendo una alternativa más conservacionista que el citado manejo del yerbal. La respiración podría usarse como un posible indicador de la calidad de suelo como fuera expresado por Doran y Jones (1996). La MOP y las fracciones MOPa y MOPb, presentaron diferencias significativas entre tratamientos, correspondiendo los mayores valores a la condición prístina respondiendo esta variable a los cambios en el uso del suelo ($P < 0.05$). Cualquier decisión de manejo, tendiente a alterar la dinámica de la MOP, tendría incidencia sobre el ambiente físico y químico-bioquímico del suelo (Cambardella & Elliot 1992). El porcentaje de MOP dentro de la MO total, fue en promedio para la selva de 19.9% y para citrus de 22.3%. Los mayores valores para Ci se atribuyen al aporte permanente de la cobertura vegetal y de las raíces de las gramíneas existentes entre las líneas de plantación. Janzen et al. (1992) encontraron elevados valores de carbono, en la fracción MOP al incluir forrajeras perennes en las rotaciones, comparativamente con los suelos bajo barbecho, debido a que el aporte de C realizado por las raíces de las plantas puede resultar relevante dentro del total que realizan los cultivos al suelo. Buyanovsky & Wagner (1986) encontraron que las raíces de gramíneas como el maíz y el trigo aportaban aproximadamente entre 58 y 62% del C provisto por los residuos aéreos.

El contenido promedio de PT para selva y citrus fue de 854 y 816 mg kg^{-1} respectivamente, presentando diferencias con una probabilidad inferior al 0,082, sin significación estadística (Tabla 1). El sistema prístino, presentó el valor de PT más alto debido principalmente a la contribución del Po que se origina en el gran aporte de MO y la mayor actividad de la APA (Sv : 684 ; Ci: 270 $\text{mg de p-nitrofenol kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$; $P < 0,0001$). Al pasar de una situación prístina a una situación bajo uso citrícola, se observó una disminución del PT del 4,34%. El alto contenido de PT para Citrus puede ser atribuido a un mayor contenido de fósforo inorgánico (Pi) (Ci: 601,6 mg kg^{-1} ; Sv: 489,3 mg kg^{-1}) por los aportes a través de las fertilizaciones fosfatadas efectuadas periódicamente y a una mayor mineralización del Po producida por efecto de las labranzas y de la incorporación del suelo al cultivo. Este hecho está reflejado en el mayor valor promedio de PA para citrus, que fue de 12,48 mg kg^{-1} , en tanto que en la selva fue de 4,59 mg kg^{-1} . Schmidt et al. (1996) observaron que el aumento de PA por la fertilización, suprimiría la actividad de la fosfatasa.

El Po fue mayor en la parcela de selva, 364 mg kg^{-1} , que en suelos bajo uso citrícola (250 mg kg^{-1}). Al pasar a una situación bajo cultivo, se observó una disminución del Po del 31,3%, en concordancia con el mayor contenido de COS en la Sv (4,03%) en relación con el Ci 2,35% ($P < 0,0001$). El desmonte, los cultivos de escarda y el uso citrícola posterior, habrían producido tal disminución por incremento de la mineralización de la materia orgánica del suelo. Solomon y Lehmann (2000) encontraron una disminución del 40% de Po cuando se reemplazaba el bosque por el cultivo, atribuyéndolo a la mineralización y a la absorción por la planta, lo que ocurría en los primeros 3 años manteniéndose luego sin diferencias significativas, hasta los 15 años. El porcentaje de Po, respecto al PT resultó en los suelos bajo selva del 42,7% superando al tratamiento con citrus (30,7%). Similares resultados fueron obtenidos por Dalurzo et al. (2002) para la selva misionera (41%) y para Oxisoles bajo uso de yerba convencional (30%) y yerba con aplicación de aserrín (35%).

Las diferencias encontradas en el Po no fueron significativas estadísticamente, lo que podría atribuirse a la alta variabilidad de los resultados donde el coeficiente de variación fue de 49,2. Similares resultados fueron registrados por Magid y Nielsen (1992), debido a que el Po es determinado por diferencia entre el PT y el Pi para un extractante dado, y existen múltiples fuentes de error.

Tabla 1. Valores de pH en agua, carbono orgánico del suelo (COS), respiración (RESP), fósforo asimilable (PA), actividad de la fosfatasa ácida (APA), nitrógeno total (Nt), nitrógeno potencialmente mineralizable (NPM), fósforo total (PT), fósforo orgánico (Po), materia orgánica particulada total (MOP), fracción de 2 a 0.5 mm (MOPa), y fracción de 0.5 a 0.05 mm (MOPb) del suelo bajo selva (Sv) y citrus (Ci) correspondientes a muestras superficiales de Oxisoles de Misiones.

Variables	Tratamientos	Mínimo	Medio	Máximo	Valor de "F"	Coef. de var.	Desvío est.
pH	Sv	3.76	4.87a	6.44	0.17 ns	14.11	0.68
	Ci	4.31	4.76a	5.36			
COS (g kg ⁻¹)	Sv	31.8	40.3a	53	50.59***	31.57	1.007
	Ci	18.3	23.5 b	34.2			
RES (kg CO ₂ ha ⁻¹)	Sv	27.99	47.32a	72.43	5.19*	39.24	15.83
	Ci	9.37	33.37 b	59.07			
PA (mg kg ⁻¹)	Sv	2.85	4.59 b	8.11	6.51*	88.67	9.47
	Ci	1.26	12.48a	35.43			
APA (mg de p-nitrofenol kg ⁻¹ h ⁻¹)	Sv	304	684a	1039	47.20***	30.91	286
	Ci	140	270b	426			
Nt (g kg ⁻¹)	Sv	3.4	4.7a	6.5	71.74***	37.87	0.135
	Ci	1.9	2.4b	3.1			
NPM (mg kg ⁻¹)	Sv	74.5	199a	322	10.27**	68.51	98.95
	Ci	53.7	89.2b	343			
PT (mg kg ⁻¹)	Sv	642.8	853,7a	1267.5	0,05ns	20,54	171,9
	Ci	641.1	816,4a	1241.6			
Po (mg kg ⁻¹)	Sv	114.5	364,4a	717.5	2,88ns	49,21	152,5
	Ci	104.7	250,5a	607			
MOPa (g Kg ⁻¹)	Sv	2.80	4.20a	7.57	6.02*	46.85	1.61
	Ci	1.14	2.66b	5.44			
MOPb (g Kg ⁻¹)	Sv	5.05	9.60a	18.53	5.24*	45.56	3.64
	Ci	2.68	6.36b	8.82			
MOP (g Kg ⁻¹)	Sv	8.07	13.80a	21.73	6.74*	42.14	4.81
	Ci	4.01	9.03b	14.18			

Nota: los valores con letras en común no son diferentes estadísticamente. ns no significativo

*Indica significación al 0.05 ** Indica significación al 0.01 ***Indica significación al 0.0001.

CONCLUSIONES

Con el uso citrícola disminuyeron el carbono orgánico, el nitrógeno, la actividad de las fosfatasa ácidas, el nitrógeno potencialmente mineralizable, la materia orgánica particulada y la tasa de respiración del suelo, reflejando degradación y pérdida de calidad del suelo.

El empleo de fertilizantes fosfatados permitió mantener el contenido de fósforo total en niveles similares a la situación prístina; presentándose disminuciones del fósforo orgánico del orden del 31,3 %.

BIBLIOGRAFÍA

- Bayer C., L. Martin Neto, J. Mielnizuck, C., Pillo, N. and L. Sangoni. 2001. Changes in soil organic fractions under subtropical no-till cropping systems. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65:1473-1478.
- Bremner, A.E. and C.S. Mulvaney. 1982. Total nitrogen p. 595-624. In A.L. Page et al (ed.). *Methods of soil analysis Part 2.* ASA and SSSA, Madison, WI.
- Bowman RA. 1989. A sequential extraction procedure with concentrate sulfuric acid and dilute base for soil organic phosphorus. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53: 362-366.
- Buyanovsky, GA & GH Wagner. 1986. post-harvest residue input to cropland. *Plant Soil* 93: 57-65.
- Cambardella C A, Elliot E T. 1992. Particulate soil organic matter changes across a grassland cultivation sequence. . *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56: 777-783.
- Cambardella, CA; AM Gajda; JW Doran; BJ Weinhold; T Kettler. 1999. Estimation of particulate an total organic matter by weight loss-on-ignition. In R. Lal, J.F. Kimble & R.F. Follet (eds). *Carbon methods.* CRC Press, Boca Raton, FL.
- Condrón L.M., Moir J.O., Tiessen H. and J.W.B. Stewart, 1990, Critical evaluation of methods for determining total organic phosphorus in tropical soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54: 1261-1266.
- Dalurzo, H. C. 2002. Agregado de residuos orgánicos en suelos ferralíticos. Efecto sobre variables que estiman sustentabilidad. Tesis Magister Scientiae. UNNE.-UBA.
- Dewis J. y F. Freitas. 1970. Métodos físicos y químicos de análisis de suelos y aguas. Boletín sobre suelos N°10. FAO. Roma. 36-57 p.
- Doran, J.W and T.B. Parkin. 1994. Defining and assessing soil quality p. 3-21. In J.W. Doran et al (ed.) *Defining soil quality for a sustainable environment.* SSSA Special Publ. 35. SSSA and ASA. Madison, WI.
- Eivazi, F. and M.A. Tabatabai. 1977. Phosphatases in soils. *Soil Biol. Biochem.* 9:167-172.
- Ellert B.H. and E.G. Gregorich, 1996, Storage of carbon, nitrogen, and phosphorus in cultivated and adjacent forested soils of Ontario, *Soil Sci.* 161: 587-603.
- Harrison, A.F., 1987, *Soil organic phosphorus. A review of world literature,* CAB international, Oxon, UK, 257pp. Hedley M.J., Mortvedt J.J., Bolan N.S. and J.K. Syers, 1995, Phosphorus fertility management in agroecosystems, p: 60-92 In Tiessen H. (ed.) *Phosphorus cccycling in terrestrial and aquatic ecosystems: A global perspective.* Jhon Wiley & Sons, New York.
- Higgs, B., Jhonston, A.E., Salter, J. L., and C. J. Dawson, 2000, Some aspects of achieving sustainable phosphorus use in agriculture, *J. Environ. Qual.* 29 N° 1 : 80-87.
- Janzen, HH; CA Campbell; SA Brandt; GP Lafond; L Townle Smith. 1992. Light-fraction organic matter in soils from long-term crop rotations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56:1799-1806.
- Janzen, HH; CA Campbell; RC Izaurralde; BH Ellert; N Juma; WB Mc Gill et al. (eds.). 1998. *Soil Tillage Res.* 47:181-95.
- Keeney, D. R. (1982). Nitrogen inorganic forms. Pp 643-698. In *Methods of Soil Analysis, Part. 2 Chemical and Microbiological Properties.* Page A.L., Miller R. H., Keeney D. R. (eds) *Agronomy Monogr. N° 9 (2ª ed.).* ASA, CSSA and SSSA, Madison WI.
- Magid J., Tiessen H. and L.M. Condrón, 1996, Dynamics of organic phosphorus in soils under natural and agricultural ecosystems. In: Piccolo A, Ed., *Hmis substances in terrestrial ecosystems,* New York, Elsevier Science B.V.: 429-466.
- Nelson, D.W. and L.E. Sommers, 1996). Total carbon, organic carbon, and organic matter p. 961-1010. In J.M. Bigham (ed.). *Methods of soil analysis Part. 3. Chemical Methods.* ASA and SSSA, Madison, WI.
- Sarrantonio, M., J. W. Doran, M. A. Liebig and J.J. Alvorson. 1996. On farm assessment of soil quality and health. P. 83 – 105. In j. W. Doran and A. J. Jones (ed) *Methods for assessing soil quality.* SSSA. Spec. Publ. 49. SSSA, Madison, WI.

- Schmidt J.P., Buol S.W. and E. J. Kamprath, 1996, Soil phosphorus dynamics during seventeen years of continuous cultivation. Fractionation analyses. *Soil Sci Soc. Am. J.* Vol. 60: 1168-1172.
- Solomon D., Lehmann J., Mamo T., Fritzsche F. and W. Zech, 2002, Phosphorus forms and dynamics as influenced by land use changes in the sub-humid ethiopian highlands, *Geoderma* 105: 21-48.
- Stevenson, F.J., and M.A. Cole. 1999. *Cycles of soil*. p. 427. 2nd ed. John Wiley & Sons, New York, USA.
- Woods End Research. 1997. *Guide to solvita testing and managing your soil*. Woods End Research Laboratory, Inc., Mt. Vernon, ME.

ADSORCIÓN DE Cu Y Zn, EN BENTONITA ARGENTINA Y EN SUS PRODUCTOS DE TRATAMIENTO TÉRMICO Y MECÁNICO

R. M. Torres Sánchez*, P. Naranjo, M. Farfán Torres y E. Sham.**

**CETMIC, Camino Centenario y 506, (1897) M. B. Gonnet, Argentina.*

***Facultad de Ciencias Exactas, Facultad de Ingeniería, INIQUI –CONICET, Universidad Nacional de Salta, Buenos Aires 177, (4400) Salta, Argentina*

Cu and Zn adsorption, in Argentinean bentonite and in their products of thermal and mechanical treatments

Abstract

Cu and Zn adsorption in montmorillonite and their Na exchange products and after mechanical (300sec) and thermal (350 and 500 °C) treatments were studied. These samples were characterized by specific surface area, XRD and porosity. The decrease of specific surface with the treatments doesn't seem to impact the amount of metals adsorbed, indicating the constancy of surface sites to retain metal. This behavior could be assigned to the increase of pores volume. The analysis of the interlayer space modification by metals adsorption, by the shift of the d(001) line, postulates the formation of internal sphere complex type, in higher amount for Cu than Zn in PJ and PJNa samples. While in the treated samples the Cu seems to form external sphere complex in collaboration with other surface sites (type specific aluminum oxide, for the Cu and pH dependent for the Zn).

Key words: bentonite, montmorillonite, Cu and Zn adsorption, porosity.

Introducción

A pesar de que en bajas concentraciones tanto el Zn como el Cu son esenciales para la vida, en cantidad excesiva provocan la contaminación del medio ambiente pudiendo trasladarse al ser humano por distintas vías. Los suelos y aguas son los depósitos finales de metales pesados, resultantes usualmente de la utilización de lodos de albañales, fertilizantes, efluentes de minas e industrias o deposición de humos, entre otros. Esto a llevado, en los últimos años, a estudiar la extensión de su adsorción y viabilidad en suelos (Bradl, 2004; Luo et al., 2003; Denaix et al., 2001) y evaluar su eliminación, entre otros, por electro-remediación (Darmawan y Wada, 2002) o extracción como complejos de organoarcillosos (Brigatti et al., 2004)

La caolinita, illita y montmorillonita son las arcillas comúnmente existentes en suelos. La carga negativa superficial que presentan en suspensión acuosa, genero su amplia utilización como adsorbente de cationes metálicos (Du et al, 1997; Baeyens and Bradbury, 1997; Strawn y Sparks, 1999; Lothenbach et al. 1999; Di Leo y O'Brien, 1999; Barbier et al., 2000; Ford y Sparks, 2000; Melegy et al., 2005; Kim et al. 2005).

Tanto la montmorillonita, como la Al-montmorillonita y los óxidos de aluminio se han indicado como buenos adsorbentes de metales pesados como el Zn y el Cu (entre otros) para lograr su inmovilización en suelos (Lothenbach et al., 1997; Saha et al., 2001; Saha et al, 2002; Friesl et al., 2003, 2004, Janssen et al., 2003). El Cu, en particular, es concentrado en la fracción arcillosa de los suelos presumiblemente por adsorción sobre arcillas y fases coloidales FeOOH. (Le Riche y Weir, 1963). La elección de montmorillonita como adsorbente de Zn y Cu (Farfán Torres et al., 2004a) es debida a la gran superficie específica y capacidad de intercambio catiónico que posee este mineral. Recientemente se ha indicado que su tratamiento térmico genera mesoporos que exponen a iones Al de la estructura (Bojemueller et al: 2001). En trabajos previos (Torres Sánchez et al., 1998), se evidenció el cambio de coordinación del Al por tratamientos térmico y mecánico de la caolinita. Estos cambios de coordinación detectados también en los productos de similares tratamientos de montmorillonita (Torres Sánchez et al, 2005) intervendrían en la formación de sitios específicos tipo *óxido de aluminio*, generadores de los mesoporos indicados por Bojemueller et al. (2001). Los productos de tratamiento (térmico y mecánico) de montmorillonita evidenciaron menor adsorción de Pb, con formación de complejos de esfera interna (Farfán Torres et al., 2004b; Martinez y Torres Sánchez, 2004, 2005), lo cual involucra una alta energía de unión (tipo iónica), que los obtenidos para la montmorillonita inicial, donde se registró formación de complejos de esfera externa con dicho catión.

Debido a que los procesos de intercambio catiónico pueden inducir un aumento o disminución del área superficial, tamaño y volumen de poro de la montmorillonita, dependiendo del tamaño, la ubicación

y el grado de hidratación del ion intercambiado con la arcilla (Wang et al., 2004), en este trabajo se estudia la adsorción de Cu y Zn en montmorillonita y en sus productos de tratamiento térmico y mecánico.

Materiales y métodos:

Se utilizó una bentonita comercial, denominada PJ, proveniente de la provincia de Neuquén, Argentina, con alto contenido en montmorillonita. Una fracción de la muestra fue suspendida tres veces en NaCl 0,1 N, posteriormente lavada por centrifugación con agua (hasta eliminación de Cl⁻, determinado por AgNO₃). Esta muestra fue denominada PJNa. Fracciones de esta última muestra fueron tratadas térmica (a 350 y 500 °C) y mecánicamente, durante 12hs y 300seg, respectivamente. Estas muestras se denominaron con los sufijos que indican la temperatura y los tiempos de molienda (PJNa_{350C}, PJNa_{300seg}, etc.).

Las adsorciones de Cu y Zn se realizaron en batch sobre 0,02g de arcilla, a temperatura ambiente, sin control de pH, con agitación y 2hs de contacto. Los cationes metálicos se adsorbieron a partir de soluciones de Cu(SO₄) y Zn(SO₄) (p.a. Mallickrodt). El Cu y Zn se evaluaron en el sobrenadante, separado por centrifugación, mediante formación de los complejos con Dietil Ditiocarbamato de Na y Zircón, por colorimetría UV-visible a $\lambda=440$ y 620nm, respectivamente. Las adsorciones con fuerza iónica constante (0,06M), se obtuvieron con el agregado de volúmenes variables de NaNO₃ 0,6M. Las curvas de adsorción, tanto para el Cu como para el Zn, se realizaron en rangos de concentraciones, cuyos valores no superaron los de CIC obtenidos para las arcillas (180meq/100g correspondiendo a valores de 115 y 117ppm máximo para Cu y Zn, respectivamente, en 0,02g de arcilla).

La pureza de la muestra inicial y los cambios en el espaciado d(001) resultantes de las adsorciones fueron determinadas por difracción de rayos X utilizando el método del polvo en un equipo Philips 3020 con Cu K α , 20 mA y 40 kV y filtro de Ni. Los datos de difracción, para el análisis cuantitativo de la muestra inicial, por el método de Rietveld (1969) y el modo de refinamiento Profile Matching (FULLPROF, Rodríguez Caravajal, 1990), fueron colectados en un rango de 2 θ entre 3°-70°, con un ancho de paso de 0.02° y un tiempo de conteo de 2.0 s/paso. Este método ajusta punto a punto la diferencia entre las intensidades experimentales del diagrama total de rayos X y las intensidades calculadas, basado en determinados modelos de estructura cristalina, efectos ópticos de difracción, factores instrumentales y otras características de la muestra. Todas las líneas de cada fase son incluidas explícitamente en el refinamiento y cuando existe una buena correlación entre los diagramas calculados y experimentales se obtiene una línea de base plana.

La superficie específica se determinó por adsorción de vapor de agua a 47% de humedad relativa siguiendo el procedimiento detallado por Torres Sánchez y Falasca (1997).

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se determinó por el método de adsorción de amonio (Mackenzie, 1951), determinando el amonio en el sobrenadante mediante agregado de formaldehído y titulación con NaOH (Urbano-Terrón, 1992).

Los análisis texturales fueron realizados utilizando un Porosímetro 2000 Carlo Erba. Este equipo determina la distribución del tamaño del poro y de volumen de poro en un rango comprendido entre 3,7 a 7500nm de radio por intrusión de Hg. La muestra exactamente pesada fue desgasificada y luego llenada con Hg. La presión de intrusión de Hg fue transferida a través de un aceite dieléctrico especial. El volumen de poro fue medido por un sistema de capacitancia y con un rango de presión externa de 0,1 to 200 MPa (Volzone y Hipendinger, 1997).

Resultados y discusión

El análisis cuantitativo realizado por DRX (método de Rietveld), indicó la presencia de montmorillonita, feldespato y cuarzo, en contenidos de 67, 24 y 9 %.

La Tabla 1 resume los valores de superficie específica y de capacidad de intercambio catiónico de las muestras indicadas.

El aumento de superficie específica con el reemplazo completo por Na de los cationes de intercapa, refleja la mayor facilidad de la molécula de agua de penetrar en la intercapa en la muestra homoionizada con Na. Del mismo modo la disminución de los valores de superficie específica, con la

temperatura del tratamiento térmico y la molienda, es generada por la menor capacidad del agua de penetrar en la intercapa las muestras, coincidiendo con lo encontrado por otros autores (Hall y Astill, 1989).

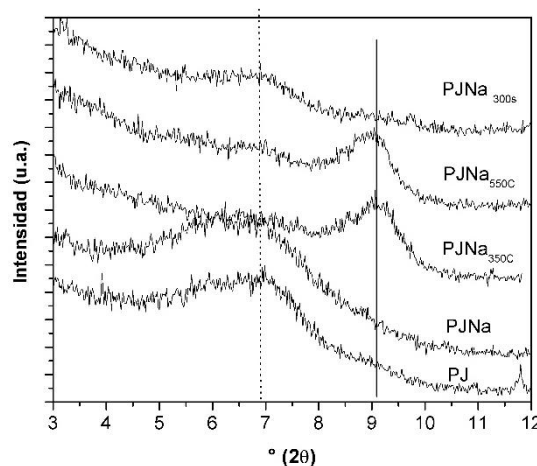
Los valores de CIC encontrados, indican la inalterabilidad de la carga generada por las sustituciones isomórficas, entre las muestras PJ y PJNa, y la disminución de la misma con los tratamientos térmico y mecánico (Emmerich et al., 1999).

La figura 1 muestra los diagramas de rayos X, para el espaciado d(001), para las muestras iniciales.

Tabla 1: Valores de superficie específica y de capacidad de intercambio catiónico de las muestras indicadas.

Muestra	Superficie (m ² /g)	CIC (meq/100g)
PJ	563	186
PJNa	649	189
PJNa _{300s}	87	130
PJNa _{350C}	310	166
PJNa _{500C}	195	162

Figura 1: Diagramas de rayos X, para el espaciado d(001) de las muestras indicadas.



La homoionización efectuada por el intercambio con Na, genera mayor espacio de la intercapa de la montmorillonita, marcado por el ensanchamiento y corrimiento de la reflexión d(001) desde $6,98^\circ(2\Theta)$ (correspondiendo a $12,6\text{\AA}$) hacia menores valores de $^\circ(2\Theta)$ (con máximo alrededor de 6,5). El tratamiento térmico genera un aumento, de dicha reflexión, a $9,06^\circ(2\Theta)$ indicando el colapso de la intercapa ($9,7\text{\AA}$): La constancia del valor de esta reflexión con el tratamiento mecánico, indica que el mismo no provoca un marcado colapso de la intercapa, sino que genera un ataque de la estructura evidenciándose en la disminución de la intensidad de este pico (Volzone et al, 1992).

La figura 2y 3 muestran las curvas de tamaño de poro en función del volumen del mismo y la distribución relativa del tamaño de poro por volumen (basado en el modelo de geometría de poro cilíndrica, Lowell et al, 2004), para la muestra PJ.

Figura 2: Curvas de tamaño de poro en función del volumen de poros

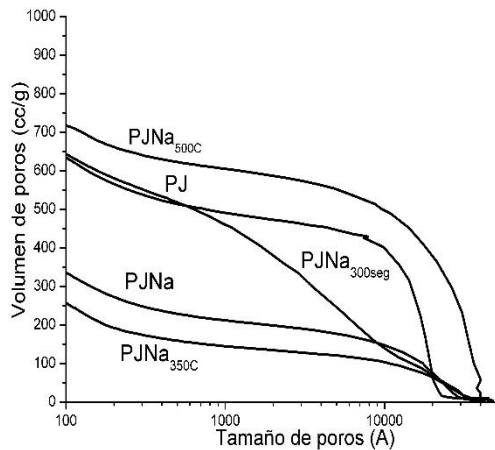
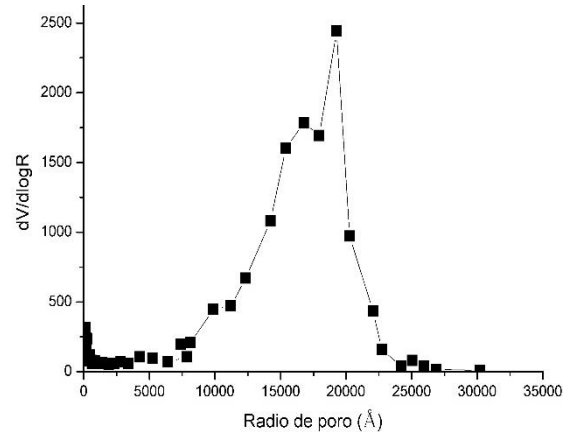


Figura 3: Distribución relativa del tamaño de poro, para la muestra PJ.



La distribución acumulativa de tamaño de poro por volumen indicó un orden de volumen decreciente (716, 642, 634, 336 y 256 cc/g), en correspondencia con los diámetros de poro medio calculados a partir del mismo (2,79; 0,36; 2,09; 0,08 y 0,03 μm) para las muestras PJNa_{500C}, PJNa_{300s}, PJ, PJNa y PJNa_{350C}. La muestra PJ presenta una distribución de tamaño de poro (Fig. 3) con un radio máximo de 1,93 μm , coincidiendo con lo obtenido por Altin et al. (1999), mientras que las muestras tratadas térmica y mecánicamente presentan distribuciones bimodales, lo cual podría ser indicativo del ataque parcial de la estructura efectuado por dichos tratamientos.

Los pH de las suspensiones en presencia de Cu fueron de alrededor de pH=5,7, mientras que, en presencia de Zn, fueron de alrededor de 8,7.

Para el rango de concentraciones examinadas, la menor superficie de las muestras tratadas térmica y mecánicamente no parece incidir en la cantidad de metales adsorbido, indicando la constancia de sitios superficiales para retener a los mismos.

La adsorción de Cu, en las muestras PJ y PJNa, en las concentraciones y pH analizados, es mayor en ausencia de fuerza iónica que en presencia de la misma. Este comportamiento, corresponde a la formación de complejos en la intercapa del tipo de esfera interna, en coincidencia con Morton et al. (2001). En el producto de tratamiento mecánico (PJNa_{300seg}) no se evidencia efecto en las cantidades adsorbidas en presencia o ausencia de fuerza iónica, lo cual indicaría la formación de complejos de esfera externa, más energéticos y que podrían estar relacionados con los sitios específicos tipo *óxido de aluminio* (en los bordes de la montmorillonita) generados por el ataque de la estructura durante el tratamiento. La muestra PJNa_{350C}, disminuye notoriamente la adsorción de Cu con la fuerza iónica, mientras la PJNa_{500C}, tiene un comportamiento similar al de la muestra PJNa_{300seg}. La variación de adsorción de Cu, con el aumento de la temperatura, denunciaría una menor formación de complejo de esfera interna en la intercapa y formación asociación de Cu en sitios de borde.

Respecto a la adsorción de Zn, las curvas en la Figura 3, muestran una notoria disminución de la adsorción para todas las muestras, a excepción de la PJNa_{300seg}, con la consecuente formación de complejo de esfera externa. De acuerdo con lo encontrado por Bradbury y Baeyens (1997) a concentraciones de Zn entre 10^{-3} y 1,0 mM y a pH= 7,5, en la retención de este metal contribuyen tres tipos de sitios de manera comparable: los sitios de intercambio catiónico y los sitios débiles y fuertes $\equiv\text{SOH}$ (dependientes de pH). En el caso de la muestra PJNa_{300seg}, para la adsorción de Zn, parece prevalecer la formación de complejo de esfera externa, respecto a la adsorción de Cu.

La Tabla 2 indica la variación de los valores de la intercapa (Å), respecto a las muestras sin los cationes metálicos y los obtenidos con adsorción de los mismos con y sin ajuste de la fuerza iónica del medio.

En la muestra tratada mecánicamente no se realizaron estas mediciones debido a la baja intensidad de la reflexión d (001). En general, se puede indicar que la adsorción de Zn genera un mayor ensanchamiento de la intercapa que el Cu, en todas las muestras. El mayor ensanchamiento encontrado

en la muestra PJ respecto a la PJNa, evidencia la competencia generada por el Na y que obstaculiza la inserción de los metales en la intercapa. En las muestras tratadas térmicamente, el ensanchamiento de la intercapa podría asignarse a la formación de complejos de esfera interna. En el caso del Cu, estudios realizados por EXAFS indican que estos complejos corresponden a estructuras del tipo $(\text{CuO}_4\text{H}_n)^{n-6}$ y binuclear $(\text{Cu}_2\text{O}_6\text{H}_n)^{n-8}$ (Peacock et al, 2005).

Figura 4: Adsorciones e Cu y Zn en ausencia y presencia de fuerza iónica (NaNO_3), para las muestras indicadas. Las curvas son líneas de ajuste exponencial.

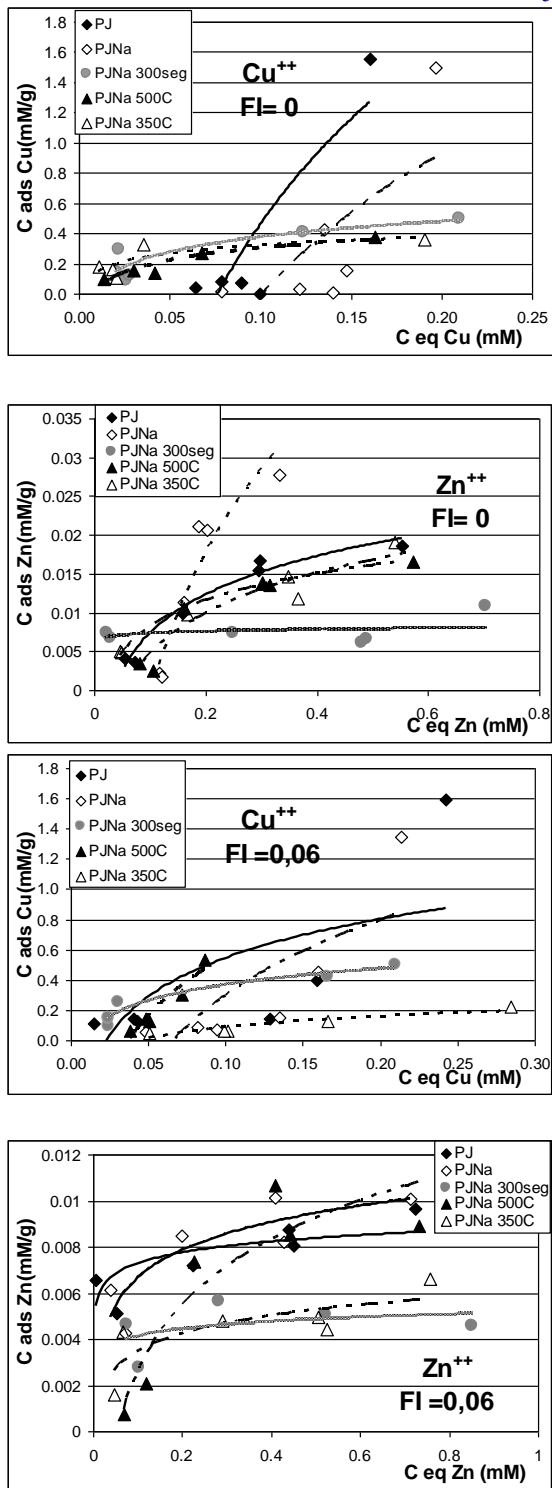


Tabla 2: Variación de los valores de la intercapa (Å), entre muestras sin y con cationes metálicos con y sin ajuste de la fuerza iónica del medio.

	PJ (Å)	PJNa (Å)	PJNa _{350C} (Å)	PJNa _{500C} (Å)
Cu FI=0	1,63	1,44	3,76	2,99
Cu FI=0,06	1,63	1,44	4,19	3,98
Zn FI=0	3,00	2,80	6,53	5,96
Zn FI=0,06	2,80	2,43	5,67	5,96

Referencias

- Altin O., Ozberge O., Dogu T. J. Coll. and Interf. Sci. 217, 19-27, 1999.
- Baeyens B., Bradbury M. J. Contaminant Hidrolog. 27, 199, 1997.
- Barbier F., Duc G. Petit Ramel M. R. Coll and Surf A, 166, 153-159, 2000.
- Bojemueller E., Nennemann A., Lagaly G. Appl. Clay Sci., 18, 277-84, 2001.
- Bradl, H.B. J. Coll. and Interf. Sci., 277 1, 1-18, 2004.
- Bradbury M., Baeyens B., J. Contaminant Hydrology, 27, 223-248, 1997.
- Brigatti M., Colonna S., Malferrari D., and Medici L. Geochim. et Cosmochim. Acta, 68, 4, 781-788, 2004.
- Darmawan, Wada S.-I. Appl. Clay Sci. 20, 283-293, 2002.
- Denaix L., Semlali, R.M. and Douay F. Environm. Poll. 113, 29-38, 2001.
- Di Leo P., O' Brien P. Clays and Clay Min 47, 761-8, 1999.
- Du Q., Sun Z., Forsling W. and Tang H. J. Coll. and Interf. Sci 187, 232-242, 1997.
- Emmerich K., Madsen F., Kahr G. Clayand Clay Min. 47, 591-604, 1999.
- Farfán Torres E., Mercado A., Sham E. L. Remoción Pb de soluciones acuosas mediante adsorción en montmorillonitas argentinas. 19 Simp. Iberoamericano Catálisis, México, 9/2004 (b)
- Farfán Torres E., Naranjo P., Sham L. Remoción Cu de soluciones acuosas mediante adsorción en montmorillonitas argentinas. XXV Congr. Arg. Química. Olavarria, Argentina 9/2004 (a).
- Ford R., Sparks D. Environ Sci. tech. 34, 2479-83, 2000.
- Friesl W., Horak O., Wenzel W. J. Plant Nutrition and Soil Sci. 167, 54-59, 2004.
- Friesl W., Lombi E., Horak O., Wenzel W. J. Plant Nutrition and Soil Sci. 166, 191-196, 2003.
- Hall P., Astill D. Clay and Clay Min. 37, 355-363, 1989.
- Janssen, R., Brugeenwert M., Van Riemsdijk W. European J. Soil Sci. 54, 347-352, 2003.
- Kim, Y., Kim, J.H., Lee, K.G., Kang, S.G. J. Ceramic Processing Research, 6 1, 25-30, 2005.
- Le Riche H.H. and Weir A.H. J. Soil Sci. 14, 225-235, 1963.
- Lothenbach B., Furrer G., Scharli H., Schulin Environ. Sci. Technol. 33, 2945-52, 1999.
- Lothenbach, B., Furrer, G., and Schulin, R. Sci. Technol. 31, 1452-62, 1997.
- Lowell S., Shields J. Thomas M., Thommes M. In: Particle technology series. Charac. porous solids and powders: surface area, pore size and density, Chap. 11, 189 (ed. Scarlett B.) Kluwer Acad. Publ. Dordrecht, 2004
- Luo Y., Jiang X., Wu L., Song J., Wu S., Lu R., Christie P. Geoderma 115 (2003) 113-120.
- Mackenzie, R. A micro method for determination of CEC of clay. J. Coll. Sci, 6, 219-222, 1951.
- Martinez A y Torres Sánchez R. M. Adsorción de Pb en complejos de ácido húmico-montmorillonita y sus productos de tratamientos térmico y mecánico. Jornadas SAM/CONAMET 2005 – MEMAT 2005. arch. CD trabajo 4, 10/2005, Mar del Plata, Argentina.
- Martinez A. and Torres Sánchez R. M. Influence of montmorillonite thermal treatments in Pb Adsorption. Third International Conf. IAP. Pp S8, 5/2004. Aachen Germany.
- Morton J., Semrau J., Hayes K. Geochim. et Cosmochim. Acta, 65, 2709-2722, 2001.
- Melegy, A.A., Ismael, I.S., Bastl, Z. World of Metallurgy - ERZMETALL, 58 5, 283-290, 2005.
- Peacock C. L. and Sherman D. M. Geochim. et Cosmochim. Acta, 69, 3733-3745, 2005.
- Rietveld, H.M. J. Appl. Crystal., 2, 65-71, 1969.

- Rodríguez-Caravajal, J. 1990. Fullprof, a program for Rietveld Refinement and Pattern Matching XV Congress of the IUCr, Toulouse, France, pp. 127.
- Saha, U, Taniguchi, S., Sakurai K. Soil Sci. Soc. Amer. J. 65, 694-703, 2001.
- Saha, U, Taniguchi, S., Sakurai K. Soil Sci. Soc. Amer. J. 66, 117-128, 2002.
- Strawn D., Sparks D. J. Coll. and Interf. Sci. 216, 257-69, 1999.
- Torres Sánchez R. M., Basaldella E. and Marco J. F. J. Coll. and Interf. Sci. 215, 339-344, 1998.
- Torres Sanchez, R. M. and Falasca, S. Z. Pflanz und Bodenk. 160,223-226, 1997.
- Urbano-Terrón, P y Rojo Hernández, C. Cond. del suelo y desarrollo de las plantas (ed. Russel E.W). Mundi Prensa, Madrid, 1992, pp1025.
- Volzone C. and Torres Sánchez R. M. Coll. and Surf. A 81, 211-216, 1992.
- Volzone C. and Hipendinger N. Z. Pflanz und Bodenk. 160, 357-360, 1997.
- Wang C, Juang L., Lee C., Hsu T., Lee J., Chao H. J. Coll. and Interf. Sci. 280, 27-35, 2004.

EFECTO DE LA TEMPERATURA, pH y COSOLVENTE EN LA ADSORCIÓN DEL CYPRODINIL EN UN SUELO DE CULTIVO.

Sara María Trelles Reinoso(*)¹, José Eugenio López Periago¹, Manuel Arias Estévez¹, Jesús Simal Gándara².

Área de Edafología y Química Agrícola¹, área Nutrición y Bromatología², Universidad de Vigo, Facultad de Ciencias Ourense, Ourense 32004 e, (España). <edsara@uvigo.es>.

EFFECT OF TEMPERATURE, pH AND COSOLVENT ON THE ADSORPTION OF CYPRODINIL IN A CULTIVATED SOIL

Cyprodinil (4-cyclopropyl-6-methyl-N-phenylpyrimidine) is a systemic fungicide which is recommended to prevent and treat several fruit and plant diseases. There is little information about its interaction with soils because it has been introduced recently. In this work, we study the effect that different soil components, temperature, pH and cosolvent fractions have on cyprodinil adsorption in a cultivated soil by means of adsorption equilibrium experiments. We observed that the adsorption of this pesticide, moderately acidic (pKa 4,4), is greater at pH 7 than at pH 3 which could be an indication of a greater adsorption capacity of the ionic species than that of the molecular species. This greater adsorption capacity of the ionic species could be explained by the presence of Ca⁺² as a cationic bridge between the pesticide and the soil. With regards to the co-solvent effect, a smaller retention in the soil as the proportion of co-solvent is increased (1, 2, 5, 10, 20, 40 and 60%) is observed which could be related to a promotion of the pesticide's soluble form. The adsorption of the pesticide is greater at 25°C than at 10°C. From the experimental sorption isotherms at those two temperatures and at pH 5,5 an approximation of the soil-pesticide interaction strength is performed. The sorption enthalpy is between -4.2 and -12.2 kJ/mole using Clausius-Clapeyron. This enthalpy decreases when the quantity of cyprodinil adsorbed to the solid soil phase increases. These results indicate the adsorption process is exothermic and that the interaction between the ionized form of the pesticide and the soil is weak.

Key words: cyprodinil, adsorption, soil.

1.INTRODUCCION

El cyprodinil (4-cyclopropyl-6-methyl-N-phenylpyrimidine) es un fungicida sistémico recomendado para la prevención y tratamiento de varias enfermedades de origen fúngico que afectan a frutos y plantas. Al ser de reciente introducción, existe poca información acerca de su interacción con el suelo. El comportamiento del pesticida en el suelo y su diseminación en el ambiente depende de las propiedades de su absorción, la cual varía dependiendo de las características fisicoquímicas del pesticida, del clima, presencia de cosolventes y de la naturaleza del suelo. El conocimiento de la influencia de la variación de la temperatura en el equilibrio de adsorción es importante para trasladar los valores obtenidos a temperatura del laboratorio (20-25°C) a temperaturas ambientales. La influencia de la temperatura en el proceso de absorción puede ser usada para obtener información sobre el tipo de interacción que se establece entre el pesticida y el suelo. El cyprodinil es un ácido débil y dependiendo del pH del medio en el que se encuentre, va a presentar distinta proporción de la especie molecular e ionizada, que tendrán distinto comportamiento en la retención en el suelo. Al ser poco soluble, la movilidad del cyprodinil puede estar influida por la presencia de cosolventes en la disolución del suelo, que pueden formar parte de la propia formulación del fungicida o que proceden de otros tratamientos. Por tanto, el estudio del efecto de los cosolventes sobre la interacción del fungicida y el suelo tiene interés para mejorar la comprensión de las rutas ambientales de este compuesto. Los objetivos de este trabajo son evaluar el efecto del pH, la temperatura y el metanol como cosolvente en la adsorción del cyprodinil al suelo.

2.MATERIAL Y MÉTODOS

Se obtuvo una muestra de 0 a 20 cm de profundidad de un suelo franco arenoso, desarrollado sobre sedimentos aluviales, de una parcela dedicada a ensayos de producción de cultivos (Instituto del Campo de Xinzo de Limia, Ourense, España, 42°07'13.45N, 7°42'07.150W, datum WGS84). El suelo

fue sometido al proceso de acondicionamiento propuesto por Strawn y Sparks (2000) para eliminar las partículas que no se separan de la fase líquida tras la centrifugación, y que pueden ser responsables de la pérdida de reproducibilidad y la sobreestimación de la adsorción en los experimentos de adsorción (Tarek y al, 1998). Las características de esta fracción, determinada por cinco réplicas, fueron las siguientes: arcilla, 7,87%; limo, 25%; arena, 67%; pH en agua, 5,5; pH en KCl, 4,8; carbono orgánico, 1,8%; óxidos de Fe y Al, 1,6%; capacidad de intercambio catiónico a pH 7,0, 4,7 $\text{cmol}_{(+)}/\text{kg}$. Se estudió la adsorción del cyprodinil en un suelo de cultivo mediante experimentos de equilibrio de adsorción con la técnica de incubación en tandas o “batch” (Guideline 106 de la OECD, 1997). El cyprodinil fue identificado y cuantificado mediante HPLC. Para estudiar el efecto del pH en la adsorción del fungicida al suelo, se ajustó el pH de las suspensiones de suelo antes de la incubación. El efecto del cosolvente se estudió mediante experimentos batch con diferentes fracciones de metanol en la suspensión y el efecto de la temperatura mediante agitadores en cámaras isotérmicas (error 0,2 °C).

3.RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Efecto del pH en la adsorción del cyprodinil.

El cyprodinil es un ácido débil con un pKa de 4,4. A pH 3, el 96% se encuentra en forma molecular y 4% en forma ionizada, y a pH 7 se encuentra en forma ionizada (99,7% en forma ionizada y 0,3% en forma molecular). Se realizaron los experimentos de incubación batch a pH 3 y 7, para aislar cada una de las especies con el propósito de identificar separadamente la adsorción de cada especie en el suelo.

A partir de las isotermas de adsorción (**Fig. 1**) se observa que a pH 3 se adsorbe al suelo menos cantidad de cyprodinil que a pH 7. Los ajustes de las isotermas al modelo de Freundlich ($q_e = k_F * C_e^n$), donde q_e es la cantidad de cyprodinil absorbido por masa de suelo (mg/kg); k_F y n son los parámetros de Freundlich y C_e es la concentración de cyprodinil en equilibrio (mg/L) y Langmuir ($q_e = q_{max} * K_L * C_e / (1 + K_L * C_e)$), donde q_{max} , capacidad de adsorción máxima (mg/kg) y K_L constante de fuerza), se representan en la **tabla 1**. La isoterma de adsorción de cyprodinil a pH 3 se ajusta mejor al modelo de Langmuir, mientras la isoterma de adsorción a pH 7 se ajusta bien a los dos modelos, indicando la posibilidad de que cada una de las especies de cyprodinil posea un mecanismo de interacción diferente con el suelo. De forma similar, Divicenzo y Sparks (2000) encontraron diferentes modelos de isotermas para las especies ionizada y molecular del pentaclorofenol. La mayor adsorción al suelo de la forma ionizada se puede explicar por la formación de complejos entre la forma aniónica del pesticida y el ión Ca^{2+} de la disolución del electrolito de fondo. Estos iones facilitan la interacción del cyprodinil con los sitios del suelo con carga negativa, incrementando su adsorción. Semejantes resultados fueron obtenidos para la adsorción de pesticidas aniónicos en caolinita y cuarzo (Clausen et al, 2000) y para la adsorción del 2,4-D en caolinita. Lee y Seungun (2005) observaron que su adsorción disminuía cuando se eliminaron los iones Ca^{2+} de las suspensiones.

Fig 1. Ajuste de los datos experimentales de la isoterma de adsorción del cyprodinil al suelo al pH 7 (círculos negros) y a pH 3 (triángulos blancos) al modelo de Freundlich (línea continua pH 3 y discontinuo pH 7). Los ejes representan la concentración adsorbida (q_e) y concentración en disolución (c_e) al final del tiempo de incubación.

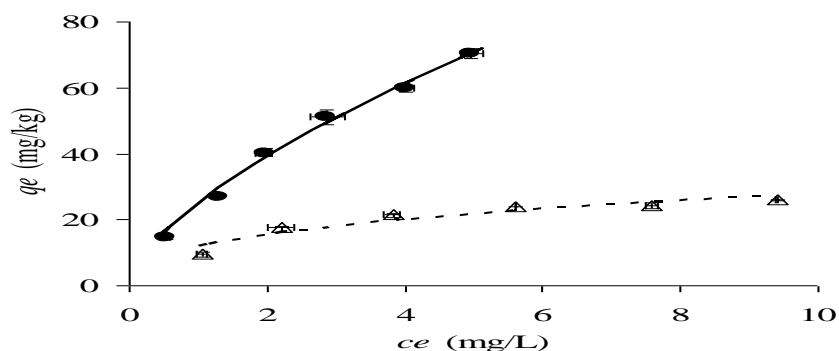


Tabla 1. Correspondencia entre el pH, los parámetros de Freudlinch (k_F y n), parámetros de Lagmuir (q_{max} y k_L), los valores entre paréntesis son el error estándar y r^2 el coeficiente de correlación lineal.

pH	k_F	N	r^2	k_L	q_{max}	r^2
3	12,16(0,99)	0,36(0,05)	0,852	0,51(0,08)	31,75 (1,71)	0,956
7	24,80(1,26)	0,65(0,04)	0,982	0,22(0,03)	132,62(12,08)	0,978

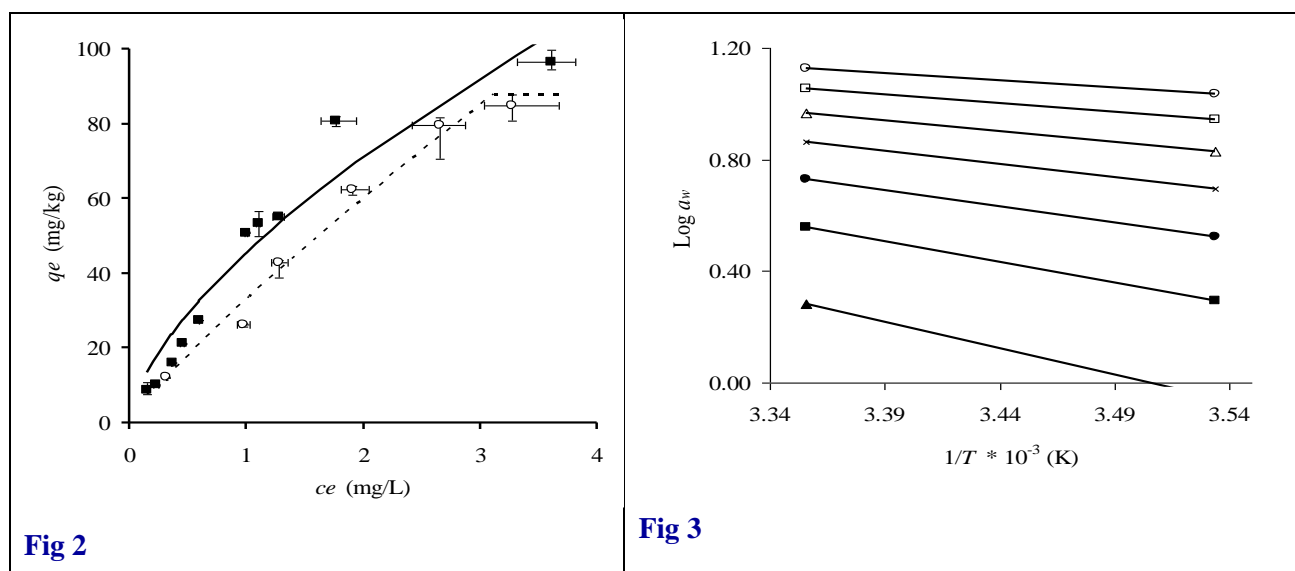
3.2. Efecto de la temperatura en la adsorción del cyprodinil.

Los datos experimentales de las isotermas de adsorción del cyprodinil a dos temperaturas (10°C y 25°C), 1,2% de metanol y pH 5,5 se representan en la **Fig. 2**. La adsorción del cyprodinil en el suelo disminuye cuando aumenta la temperatura.

Para el ajuste de las isotermas de adsorción al modelo de Freundlich sólo se consideraron los datos con concentración adsorbida en el equilibrio (q_e) < 74,5 mg/kg, ya que para valores superiores la isoterma de 10°C no se ajusta demasiado bien a este modelo. Es posible que el cyprodinil tenga un mecanismo de adsorción al suelo diferente a 10°C que a 25°C. Bobé et al. (1997) encontraron que la variación de la temperatura causaba modificaciones en el mecanismo de interacción el insecticida Fipronil-suelo. K_F disminuyó con el aumento de la temperatura (de 45,13 para 10°C y de 34,7 para 25°C). Se observó el mismo efecto en la adsorción del fenantreno a un suelo (Weiling, 1997). El valor de $n < 1$ (curvatura de las isotermas) indica que existe disminución de la afinidad cuando los sitios de adsorción en el suelo van siendo ocupados. En este caso el valor de n aumenta con el aumento de temperatura (desde 0,95 a 10°C a 0,85 a 25°C). Por tanto, el efecto de inhibición de la adsorción por el adsorbato disminuye con la temperatura.

Fig 2. Ajuste de los datos de isoterma de cyprodinil a distintas temperaturas: 10°C (cuadrados negros) y 25°C (círculos blancos) a isoterma de Freundlich (línea continua para 10°C y punteada para 25°C).

Fig 3. Representación de la relación entre el logaritmo de la actividad y la inversa de la temperatura para distintas cantidades de cyprodinil absorbido (q_0 , 74,5 (○); 64,5 (□); 54,5, (Δ); 44,5(x); 34,5 (●); 24,5 (■) y 14,5 (▲) mg/kg).



Se estimó la variación de la entalpía asociada al proceso de adsorción del cyprodinil al suelo aplicando la ecuación de Clausius-Clapeyron a las isotermas obtenidas a cada temperatura, y se expresa como $Q_{is} = \Delta H = R [d \ln a_w / d(1/T)]_{q_e}$ donde, Q_{is} , calor isotérmico (KJ/mol), es una medida de los cambios

de energía implicados en la transformación del soluto en el estado de referencia al estado adsorbido en condiciones de concentración en fase sólida constante ($q_e = cte.$). R es la constante de los gases, 8,314 KJ/mol K, a_w es la actividad de cyprodinil y T es la Temperatura (en K). La entalpía de adsorción, obtenida tras multiplicar R por la pendiente de la recta que relacionan el $\log a_w$ y $1/T$, disminuyó cuando aumenta la cantidad de cyprodinil absorbida a la fase sólida (**Fig. 3**). Los valores obtenidos se encuentran entre -4.2 y -12.2 kJ/mol para un intervalo de q_e de 14,5 y 84,5 mg/kg. Estos resultados indican que el proceso de adsorción es exotérmico y que la interacción entre la forma ionizada del pesticida y el suelo es débil.

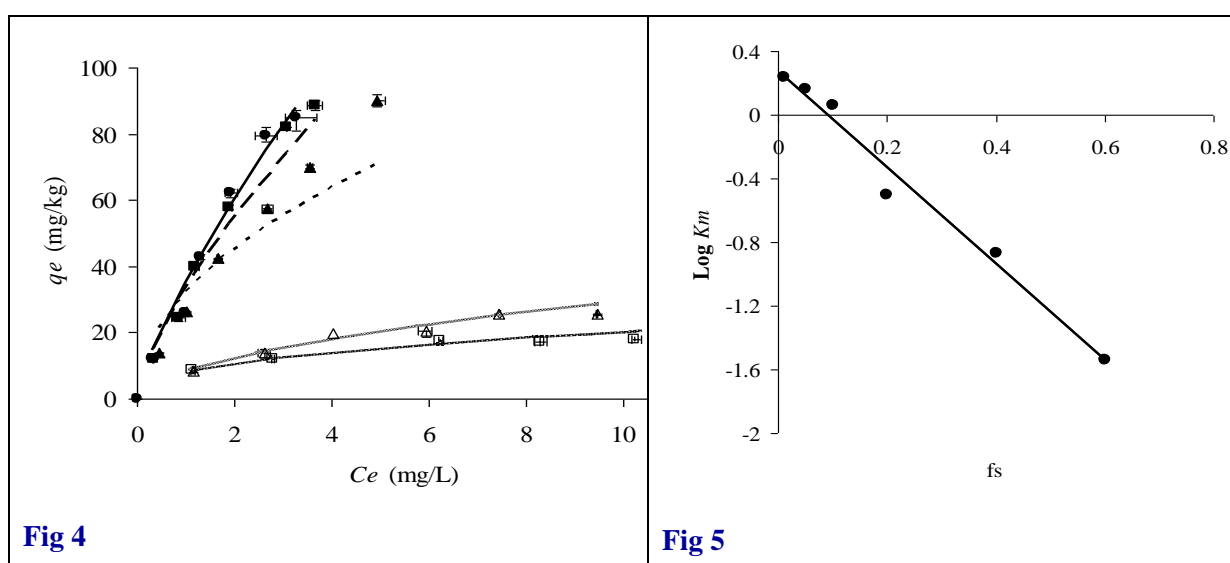
3.3. Efecto del cosolvente metanol.

Los datos de las isothermas de adsorción con diferentes fracciones de cosolvente, f_c (1,2, 5, 10, 40 y 60%) (**Fig. 4**) indican una disminución de la afinidad a medida que aumenta la concentración de cyprodinil en la suspensión. Este comportamiento sugiere que los lugares de retención presentan diversas energías de unión con el cyprodinil. A f_c bajas (1,2, 5 y 10%) las isothermas se superponen a $q_e < [25-30]$ mg/kg, lo que indica que el cyprodinil se adsorbe con la misma intensidad al suelo, independientemente de la f_c . Además, para este intervalo de concentraciones las isothermas aparentan ser lineales. Cuando la cantidad de cyprodinil adsorbida al suelo supera este valor, las isothermas comienzan a desviarse de esta aparente linealidad y el incremento en la fracción de metanol produce una disminución de la capacidad de adsorción. Para f_c 40-60% se observa una gran disminución de la adsorción del cyprodinil al suelo siendo prácticamente nula cuando $f_c = 60\%$.

Los valores de K_F (**Tabla 3**) indican que la adición de cosolvente causa una disminución de la afinidad del cyprodinil por el suelo. La disminución de n con respecto a f_c , indicaron un incremento del efecto anti-cooperativo en el equilibrio de adsorción que se incrementó con la presencia de metanol.

Fig 4. Ajuste de los datos experimentales de isothermas de adsorción del cyprodinil al suelo de la Limia en presencia de 1,2% (círculos negros), 5% (cuadrados negros), 10% (triángulos negros) de metanol al modelo de Freundlich, línea continua (1,2% de metanol), discontinua (5% de metanol) y línea punteada (10% de metanol). Se consideraron concentraciones mayores de cosolvente, 40% de metanol (triángulos blancos) y 60% (cuadrados blancos), así como sus ajustes al modelo de Freundlich (trazos finos para 40% y gruesos para 60%).

Fig 5. Representación de la relación lineal entre el $\log k_m$ (logaritmo de constante de reparto molar) frente a f_s (fracción de cosolvente metanol).



Para poder comparar las isothermas obtenidas con diferentes f_c , se linealizaron a partir del método propuesto por Sukop y Cogger (1992) para obtener una constante lineal equivalente de adsorción (L/kg)

para la suspensión de suelo en equilibrio con la mezcla de cosolventes (Kdc). La comparación de Kdc indica una disminución de la energía de adsorción al añadir metanol. Esta disminución ha sido observada para el naftaleno, fenantreno y diuron (Brusseau *et al.*, 1990).

Se ha aplicado el modelo de cosolvencia para predecir el valor de la constante de adsorción del fungicida cyprodinil en el suelo en presencia de distintas mezclas de solvente-agua (en este caso metanol). La teoría de la cosolvencia viene expresada por la ecuación: $\text{Log}(Kdc/Kdw) = -\alpha \times \sigma_s \times f_c$. Donde el subíndice w indica la constante de adsorción en agua sin cosolvente, σ_s es la capacidad de cosolvencia y toma el valor del coeficiente de reparto hipotético del adsorbato entre el agua y el cosolvente ($\sigma_s = \log [S_c/S_w]$ donde S_c y S_w son las solubilidades del adsorbato en cosolvente y agua respectivamente) y α es el factor empírico que incluye los efectos resultantes de la interacción agua-cosolvente y cosolvente-adsorbato. Estas relaciones permitieron obtener el coeficiente de reparto para cyprodinil sin metanol ($Kdw = 38$ L/kg).

Tabla 3. Correspondencia entre la fracción de cosolvente metanol (f_c), los parámetros de Freundlich (k_F y n), los valores entre paréntesis son el error estándar y r^2 el coeficiente de correlación, la constante de reparto (Kdc), la constante de reparto molar (Km) y el logaritmo de la constante de reparto molar.

f_c	k_F	n	r^2	$Kdc(\text{L/mol})$	$Km(\text{L/mol})$	$\text{Log } Km$
0,012	34,7(2,1)	0,85(0,04)	0,998	31,28	1,72	0,24
0,050	32,5(2,3)	0,74(0,06)	0,974	26,51	1,43	0,16
0,100	27,4(2,2)	0,75(0,05)	0,998	22,00	1,16	0,06
0,200	9,1(3,0)	0,55(0,07)	0,942	6,28	0,31	-0,50
0,400	8,6(1,1)	0,33(0,04)	0,900	2,50	0,13	-0,87
0,600	1,5(0,4)	0,54(0,08)	0,860	0,47	0,03	-1,52

4. CONCLUSIONES

La interacción del cyprodinil con el suelo es dependiente del pH. La forma ionizada presentó mayor capacidad de adsorción que la molecular. La fracción del cosolvente metanol influye en la adsorción del cyprodinil, de forma que a medida que aumenta la retención en el suelo disminuye. Los resultados obtenidos indicaron que la adición de cosolvente causa una disminución de la afinidad y un incremento del efecto anticooperativo en el equilibrio de adsorción. La constante de distribución cyprodinil-suelo sin efecto del metanol fue de 38 L/kg. La adsorción está favorecida a temperaturas más bajas (mayor a 10°C que a 25°C). A partir de los datos experimentales de las isotermas de adsorción a estas dos temperaturas y a pH 5,5, se realizó una aproximación de la energía de la interacción entre la forma ionizada cyprodinil (forma mayoritaria, 80%) y el suelo. La ΔH obtenida, tras aplicar la ecuación de Clausius-Clapeyron, fue entre -4.2 y -12.2 kJ/mol para un intervalo de concentración adsorbida entre 74,5 a 14,5 mg/kg y sufre una disminución cuando aumenta la cantidad de cyprodinil absorbida a la fase sólida. El valor ΔH indica que la interacción entre el cyprodinil y el suelo es débil.

AGRADECIMIENTOS

Estudio financiado por los proyectos “Dinámica e distribución de herbicidas e cobre nunha conca destinada o cultivo de vid” Xunta de Galicia (2005-2007) y Distribución de los fungicidas aplicados a cultivos de viñedo: riesgos de contaminación alimentaria y ambiental. Universidad de Vigo (2005-2007). José Eugenio López-Periago y Manuel Arias Estévez fueron contratados por el programa Ramón y Cajal, MEC.

5.BIBLIOGRAFIA

- Bobé A., Coste, C.M. y Cooper, J. F. Factor influencing the adsorption of Fipronil on soil, *J. Agric. Food Chem*, **1997**, 45, 4861-4865.
- Brusseau M. L., Wood A. L., y Rao P.S.C. Influence of Organic Cosolvents on the Sorption Kinetics of Hydrophobic Organic Chemicals. **1990**.*Environ. Sci. Technol.*, 25, 903-910.
- Clausen L., Fabricius I. and Madsen L. Adsorption of Pesticides onto Quartz, Calcite, Kaolinite, and α -Alumina. *J. Environ. Qual*, **2001**, 30: 846-857.
- Divicenzo J.P. y Sparks D.L. Sorption of the neutral and charged forms of pentachlorophenol on soil: Evidence for different mechanism. **2001**.*Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 40, 445-450.
- Koskinen W.C y Harper S.S. The retention process: mechanisms. In *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modeling*. **1990**. En H. H. Cheng (Ed.) pp. 51-78. (Soil Science Society of America: Madison, WI)
- Lee L.S. y Seunghun H. Quantifying of Different Sorption Mechanisms for 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Sorption by Several Variable-Charge Soils. *Environ Sci Technol.* **2005**, 39, 2522-2528.
- Organisation for Economic Co-operation and Development. OECD guidelines for testing of chemical, **1993**. 106 adsorption/desorption.OECD, Paris, France..
- Sukop M. and Cogger C.G. Adsorption of Carbofuran, metalaxyl, and simazine: Koc evaluation and relation to oil transport. *J. Environ. Sci. Health*, **1992**, B27(5), 565-590.
- Strawn D.G. y Sparks D.L. Effects of soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb(II)sorption and desorption. *Soil Science Society of America Journal* **2000**, 64, 144-146.
- Tarek A.T., Abdul-Kassim y Bernel R.T Simoneity. **1998**. Pollutant Solid Phase Interaction: Mechanism, Chemistry and Modelling, p 127.
- Weber J.R, Weiling H. and Walter J. Thermodynamic Considerations in the Sorption of Organic Contaminants by Soils and Sediments. 1. The Isosteric Heat Approach and Its Application to Model Inorganic Sorbents. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 31, 3238-3243

NITRATOS EN AGUA DE DRENAJE EN UN MAÍZ FERTILIZADO EN EL CENTRO SUR DE LA PAMPA HÚMEDA, ARGENTINA

Martín Zamora¹, José Luis Costa²; Hernán Echeverría² y Agustín Baez¹

¹ Estación Experimental Integrada de Barrow (INTA-MAA) Ruta Nac N° 3 km 487. CC 50. (7500) Tres Arroyos, Argentina. E-mail: mzamora@correo.inta.gov.ar

² Unidad Integrada Facultad de Ciencias Agrarias UNMDP-EEA INTA Balcarce. CC 276 (7620) Balcarce, Argentina

Abstract

The main objective of this work are to detect and to quantify the losses of N in a monoculture maize crop and to determine the moments of occurrence throughout the year, these losses were assessed by determining amount of water drained and N-NO₃⁻ concentration. The experiment was carried out in 2000-2003 in using ceramic suction cups for extraction of soil solution. The N-fertilizer was used at three different rates: 0, 100 and 200 kg N ha⁻¹ year⁻¹. The nitrate leaching were associate at the moments of drainage occurrence. The NO₃⁻ concentration measured in drainage of the fertilized treatments indicated that it was over the thresholds (10 mg l⁻¹ of N-NO₃⁻) of drinking water. The maximum values of concentration were detected just after of N fertilization. Values of NO₃⁻ concentration increased with increasing fertilization rates. For the whole experimental period, average NO₃⁻ leaching at a depth of 1 m was 38, 119 and 140 kg N ha⁻¹ for the rates 0, 100 and 200 kg N ha⁻¹ year⁻¹. This represents 27 and 17 % of the N applied for 100 and 200 kg N ha⁻¹ year⁻¹, respectively.

Key words: Groundwater, nitrogen, pollution, nitrate leaching, ceramic suction cups, simulation model, LEACHM, maize.

Introducción

La agricultura actual es necesaria para suministrar alimentos a más de 6000 millones de personas. Para el año 2050 se proyecta un crecimiento de la población mundial del 50 %, pero, para cumplir con las necesidades de demanda global, la producción de granos deberá duplicarse (Andrade, 1998), imponiéndose el desafío de aumentar la producción sin comprometer la sustentabilidad de los sistemas.

En Argentina, se proyecta un crecimiento de 64 % en el consumo de fertilizantes para el año 2010 para una producción estimada de 100 millones de toneladas de granos, pasando de 2,25 a 3,71 millones de toneladas (Oliverio et al., 2004).

La eficiencia de la fertilización nitrogenada en cereales disminuyó en los últimos 40 años de 80 kg a 30 kg granos por cada unidad de N (Tilman et al., 2002). Esta menor eficiencia ha sido observada por Alvarez et al. (2004) para la Región Pampeana Argentina. En el sur de esta región, las pérdidas de N por volatilización y desnitrificación no han explicado la baja eficiencia presentada por los fertilizantes nitrogenados (García et al. 1999; Sainz Rozas et al. 2001).

Si bien el impacto de las prácticas agrícolas sobre la contaminación con NO₃⁻ en aguas superficiales y subterráneas se ha estudiado en muchas partes del mundo, en la Pampa Húmeda Argentina no han medidas en cultivos, aunque algunos estudios detectaron altas concentraciones de NO₃⁻ en horizontes profundos del suelo (Costa et al., 2002) que suponen la presencia de un flujo de NO₃⁻ desde la superficie hacia horizontes más profundos por acción de las lluvias.

Concentraciones superiores a 10 mg l⁻¹ de N-NO₃⁻ en agua de bebida pueden provocar problemas en la salud humana. Es citada la meta hemoglobinemia (Bryson et al 1989), diferentes tipos de cáncer (Weisemberger, 1991), hipertiroidismo (Seffner, 1995), el incremento de personas insulina dependiente (diabetes) (Kostraba et al., 1992), malformaciones en el sistema nervioso central en niños (Scragg et al., 1982) y defectos en el tubo neural en bebés (Croen et al., 2001).

En el centro sur la Región Pampeana las precipitaciones presentan elevada variabilidad en monto y distribución y han incrementado notablemente su volumen en las dos últimas décadas, pasando de 746 mm (promedio 1924-2001) a 842 mm (últimos 20 años) (datos de la estación meteorológica de la EEAI INTA Barrow). Esta situación plantea dudas acerca de la magnitud de las pérdidas de N que en el periodo de mayor ocurrencia de lluvias, en cultivos de mayor fertilización con N como el maíz.

Como objetivos del trabajo se plantearon (i) cuantificar las pérdidas de N por lavado en un cultivo de maíz, tomando como indicador la concentración de nitratos de la zona no saturada y el volumen de agua drenada (ii) determinar, a lo largo del año, momentos de ocurrencia de mayor transporte de nitratos fuera de la zona radical (iii) cuantificar la concentración de nitratos en el agua de drenaje (iv) la

absorción de N por el cultivo de maíz y (v) calcular un balance simplificado de N para el sistema suelo-planta.

Materiales y métodos

La experiencia fue llevada a cabo en el partido de Tres Arroyos (38° 28' 40" S y 60° 25' 50" O). Se inició en octubre de 2000 y finalizó en noviembre de 2003. Las campañas fueron divididas en dos periodos. El primero comprende desde la siembra del cultivo hasta la cosecha y el segundo, de la cosecha a la siembra del siguiente (barbecho). Se estableció un diseño en bloques completos aleatorizados con cuatro repeticiones y 3 dosis de nitrógeno inorgánico (0, 100, y 200 kg de N ha⁻¹ año⁻¹). El suelo del ensayo se caracteriza por ser profundo con presencia de una capa endurecida de carbonato de calcio cementado ubicada a los dos metros de profundidad (Tabla 1). Se determinaron los puntos de retención hídrica para estimar la curva característica de humedad del suelo. Para ello se utilizaron ollas de Richards (platos extractores de cerámica, Soil Moisture Equipment Co.) a las presiones de 10, 33, 500 y 1500 kPa. Se utilizó el modelo RETC (van Genuchten et al., 1991) para ajustar las curvas de retención hídrica de los horizontes en base a los valores obtenidos en las ollas.

Para la extracción de solución de suelo se instalaron en cada parcela tres cápsulas de cerámica adosadas a tubos de PVC ubicadas a 1; 1,5 y 2 m de profundidad, siguiendo la metodología propuesta por Lord y Shepherd (1993). Para evitar el flujo preferencial se colocó un tapón de bentonita (arcilla expansible) en la zona que comprende la parte superior de la cápsula y la superficie del suelo. El momento de extracción de la solución del suelo se fijó cuando la humedad volumétrica reflejaba valores cercanos a los de capacidad de campo o luego de lluvias superiores a 30 mm. Se determinó NO₃⁻ por método colorimétrico.

Tabla 1: principales características de suelo.

Horiz.	Prof cm	Textura ¹			Carbono orgánico ²	Densidad aparente ³ Mg m ⁻³	Conductividad hidráulica ⁴ cm h ⁻¹	CIC ⁵ cmol/kg	pH ⁶
		Arcilla	Limo	Arena					
A	0-30	250	300	450	31,7 (0,4)	1,19 (0,03)	2,21 (0,26)	22,9 (0,83)	5,35 (0,08)
B2	30-80	300	290	410	14,8 (2,3)	1,36 (0,02)	0,28 (0,14)	27,2 (1,17)	6,07 (0,03)
C	+ 80	142	262	596	1,3 (0,7)	1,27 (0,01)	0,83 (0,14)	20,4 (1,06)	7,26 (0,28)

*Entre paréntesis se muestran los EE. ¹método de la pipeta de Robinson (Soil Conservation Service, 1972). ²método de Walkley and Black (1934). ³método del cilindro (Blake and Hartge, 1986) en las muestras de suelo tomadas sin disturbar de cada uno de los horizontes. Se utilizó un muestreador manual (Eijkkamp, Equipment Soil Res. B. V., Giesbeek) provisto de cilindros de acero inoxidable de 5 cm de diámetro y 5 cm de altura. ⁴tempe pressure cell (Green et al., 1998). ⁵método del acetato de amonio a pH 7 (Chapman, 1965). ⁶suspensión de suelo con una relación suelo:agua de 1:2,5. Se tomaron las lecturas en peachímetro (Orion Expandable Ion Analyzer EA 940).

Se sembró maíz (*Zea mays* L.) bajo labranza convencional. Las fechas de siembra fueron el 10/11/2000, 07/11/2001 y el 26/10/2002 con una densidad de siembra 75000 plantas ha⁻¹. La aplicación del fertilizante y los herbicidas se llevó a cabo en el momento de la siembra.

Para el cálculo del agua de drenaje se utilizó un balance de agua de acuerdo con la ecuación de conservación de masas, entre la evapotranspiración (ETP), precipitaciones, la variación de almacenaje de agua del suelo y escurrimiento superficial, ignorándose este último término ya que fue considerado nulo en las condiciones del ensayo. La variación de almacenaje de agua en el suelo fue calculada a través de mediciones periódicas de la humedad volumétrica utilizando una sonda de neutrones (Troxler 4300). Para el cálculo de la ETP (Penman-Montieh) se utilizaron datos de la estación meteorológica de la EEAI Barrow. El volumen de agua drenada se controló utilizando el modelo LEACHM (Hutson and Wagenet, 1992) en su versión LEACHW, que simula el movimiento de agua en el suelo.

Para cuantificar N-NO₃⁻ lavados por debajo de la zona radical (L_N), se utilizó la fórmula $L_N = D \cdot C$ donde D es el drenaje estimado y C es la concentración de N-NO₃⁻ de la solución del suelo. Se evaluó además las cantidades iniciales y finales de N-NO₃⁻ en el suelo en cada campaña en presiembra y madurez fisiológica del cultivo. En madurez fisiológica también se efectuó el muestreo de plantas para la determinación del N absorbido por la planta. El N exportado por el cultivo se tomó como el producto entre biomasa aérea producida por el cultivo y la concentración de N en la planta. La concentración de nitrógeno en planta se determinó por Micro Kjeldahl (Bremner y Mulvaney, 1982).

Se estimaron los componentes del balance de N por tratamiento (para 1 m de profundidad) para las tres campañas analizadas de acuerdo con el balance propuesto por Meisenger (1984).

Los datos fueron analizados utilizando el *Statistical Analysis Systems* (SAS Institute, 1985). El análisis de variancia se determinó utilizando el procedimiento General Linear Model (GLM).

Resultados y discusión

Durante la campaña 2000/01 y 2001/02 se registraron precipitaciones superiores a las normales para la zona, sin embargo, la última campaña analizada fue más seca de lo normal. Con respecto a las temperaturas, éstas no se apartaron de las medias zonales (Tabla 2).

En la Figura 1 se resumen los valores de evapotranspiración y drenaje estimados por el modelo LEACHW y en la Tabla 3 el drenaje acumulado durante el ciclo del cultivo, el barbecho posterior y el total de cada campaña analizada.

Tabla 2: Precipitaciones mensuales (mm) y temperatura media mensual (°C) para el período analizado (octubre 2000 a noviembre de 2003).

Precipitaciones (mm)													
Año	E	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	Total
2000										151,2	34,1	54,7	240
2001	62	70	111	233	129,5	68	62	98	79,5	138,5	73,5	34,5	1160
2002	76	65	79	0	62	1	85	197	60	110	200	33	968
2003	7	51	31	13	53	4	38	35	28	197	80,1		537,1
1980-1999	89,8	71,8	83,2	79,7	67,9	41,2	38,1	45,1	56,1	73,4	85,5	93,7	825,5

T° media (°C)													
2000										12,7	16,1	20,5	
2001	23,2	22,9	18,9	13,4	10,8	8,5	6,3	10,5	10,7	14,8	16,9	20,9	
2002	22,6	20,9	17,6	13,6	11,6	6,3	7,2	9,4	11,1	15,5	17,9	21,4	
2003	23,7	21,8	20	13,8	11,5	9,2	7	7,9	12,1	15,1	17,4	20,2	
1980-1999	22,8	21,8	19,0	14,7	11,2	8,0	7,5	9,0	11,4	14,5	17,8	20,9	

Figura 1: ET actual y drenaje acumulado (mm) en cada campaña, para las profundidades de 1; 1,5 y 2 m, estimados por el modelo LEACHW.

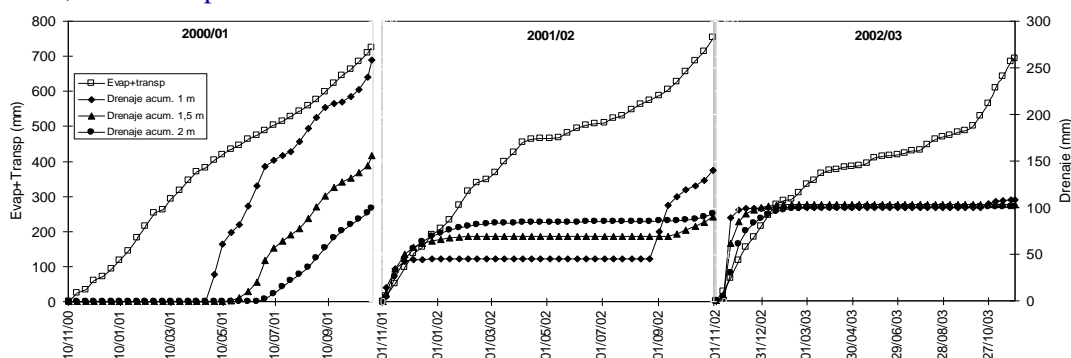


Tabla 3: Drenaje estimado por el modelo LEACHW para cada campaña y para las profundidades de 1, 1.5 y 2 m. Se indican los porcentajes de agua drenada correspondiente al periodo de cultivo y al de barbecho.

Profundidad (m)	Campaña	Total mm	Drenaje	
			Cultivo ----- %-----	Barbecho
1,0	2000/01	236	0	100
	2001/02	149	45	55
	2002/03	124	84	16
1,5	2000/01	143	0	100
	2001/02	96	81	19
	2002/03	111	97	3
2,0	2000/01	93	0	100
	2001/02	97	80	20
	2002/03	105	100	0

Concentración de N-NO₃⁻ en la solución del suelo:

En la Figura 2 se muestran las concentraciones de N-NO₃⁻ medidas, expresadas como el logaritmo natural de la concentración, y el volumen de agua drenada entre dos sucesivos muestreos. Se encontraron diferencias significativas entre tratamientos en los muestreos de fecha 24/10/01, 21/08/02, 17/10/02, 12/11/02 y 21/11/02 para la profundidad de 1 m. Para 1,5 m de profundidad, las diferencias entre los tratamientos se dieron en las fechas 23/06/01, 23/11/01, 21/08/02, 17/10/02 y 22/10/03. A los 2 m, las diferencias solo se observan en las fechas 21/08/02 y 21/11/02. Los elevados coeficientes de variación de los datos hicieron dificultosa la separación de medias entre tratamientos. Alta variabilidad es reportada como normal para este tipo de variables (Biggar y Nielsen, 1976, Van de Pol 1977). Los resultados obtenidos muestran un incremento de la concentración de N-NO₃⁻ en la solución del suelo, cuando se incrementan las dosis de fertilización. Similares resultados fueron informados por Moreno et al. (1996) aunque con picos máximos superiores a los encontrados en nuestro ensayo.

Cuantificación del N-NO₃⁻ perdido por lavado:

en la Tabla 4 se indican los valores de pérdidas de N-NO₃⁻ en cada una de las campañas y la pérdida total para las tres campañas analizadas.

A -1,0 m de profundidad, entre 55 y 63 % del N perdido total ocurrió en la primera campaña. En un análisis conjunto para las tres campañas, las pérdidas significaron, en promedio, de un 27 y 17 % del N aplicado como fertilizante, para las dosis de 100 y 200 kg N ha⁻¹, respectivamente. Similares resultados fueron informados por Paramasivam et al. (2002) quienes señalaron porcentajes de pérdidas de N-NO₃⁻ entre 21 y 36 % del N aplicado como fertilizante con dosis aplicadas de 28 a 112 kg N ha⁻¹.

Los componentes del balance de N estimados para el periodo noviembre de 2000 a noviembre de 2003 son presentados en la Tabla 5, para 1 m de profundidad. Los valores de mineralización no difieren de los reportados por Echeverría y Bergonzi (1995) para suelos descansados de la zona. El N no recuperado en el tratamiento de 100 N indica que se registraron bajos valores de pérdidas gaseosas (desnitrificación y volatilización). El valor negativo (-57), posiblemente fue producto de la alta variabilidad de algunos de los componentes del balance. En el tratamiento de 200 N se registró un valor elevado de N no recuperado, probablemente debidas a pérdidas de N por otras vías como la desnitrificación y volatilización, ya que éstas comienzan a ser relevantes cuando se incrementan las dosis de fertilización, tal como ha sido demostrado para suelos del sudeste bonaerense.

Figura 2: Milímetros de agua drenados desde la última medición (barras grises) y concentración de N-NO₃ en la solución de suelo para las fechas de muestreo a la profundidad de 1; 1.5 y 2 m, y para los tratamientos testigo (■), 100 N (▲) y 200 N (●). Las barras verticales indican DMS. Las líneas negras horizontales indican el umbral crítico de concentración de N-NO₃ en agua para consumo humano (USEPA, 1995).

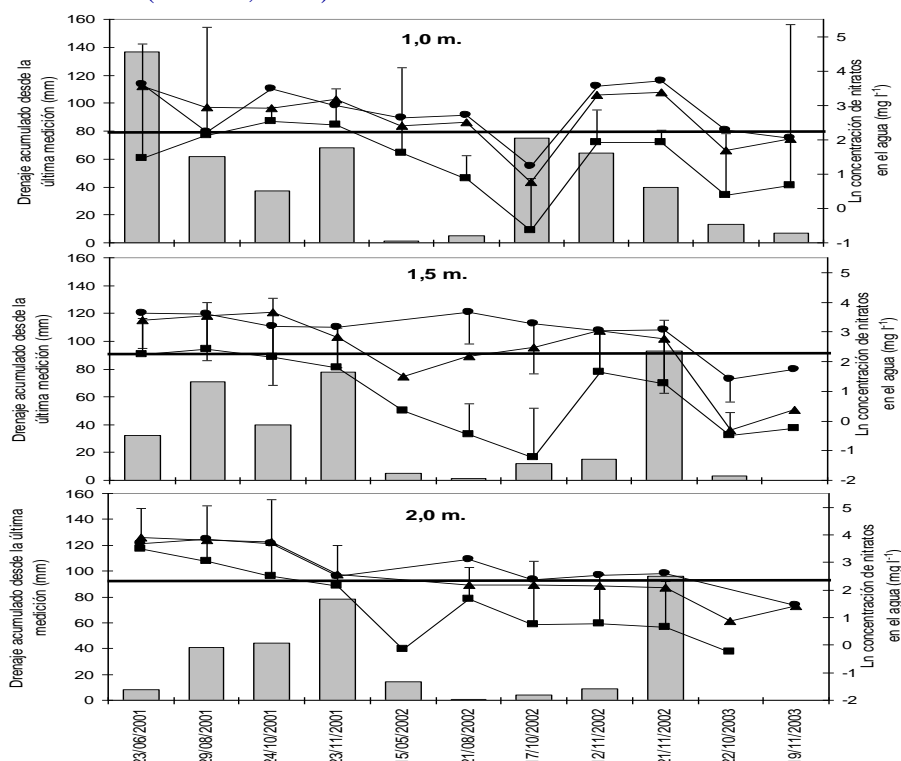


Tabla 4: Valores medios de pérdida de N-NO₃ por tratamiento para cada campaña y total 2000-2003, para las profundidades de 1.0, 1.5 y 2.0 m. Se indican también los porcentajes de pérdidas ocurridas desde el fertilizante.

Prof	Trat	2000/01		2001/02		2002/03		2000-2003	
		Kg N ha ⁻¹	%	Kg N ha ⁻¹	%	Kg N ha ⁻¹	%	Kg N ha ⁻¹	%
1,0 m	0 N	23,9	-	6,9	-	7,4	-	38	-
	100 N	67,8	44	20,8	14	30,3	23	119	27
	200 N	77,1	27	21,7	7,5	41,6	17	140	17
1,5 m	0 N	20,1	-	4,9	-	4,1	-	29	-
	100 N	49,8	30	15,1	10	18,2	14	83	18
	200 N	49,0	14,5	22,8	9	24,8	10,5	97	11
2,0 m	0 N	18,1	-	7,4	-	2,9	-	28	-
	100 N	41,3	23	10,5	3	11,4	8,5	63	12
	200 N	40,4	11	10,4	1,5	16,8	7	68	7

Tabla 5: Balance de N para el periodo analizado (nov-2000 a nov-2003).

Trat	Nfert ¹	Nini ²	Nexp ³	Nfinal ⁴	Nlix ⁵	Nmin ⁶	Nnrec ⁷
	kg N ha ⁻¹						
0N	0	40 (11)*	259 (52)	54 (2)	55 (62)	328	0
100N	300	40 (11)	515 (73)	97 (45)	113 (65)	328	-57
200N	600	40 (11)	576 (66)	122 (53)	149 (105)	328	121

* Los datos entre paréntesis indican DE. ¹Nitrógeno Fertilizante: nitrógeno aplicado como Urea en dosis de 0, 100 y 200 Kg N ha al inicio de cada campaña. ² Nitrógeno en el suelo al inicio de la experiencia. ³Nitrógeno exportado por el cultivo de maíz durante los tres ciclos. ⁴Nitrógeno en el suelo al final de la experiencia. ⁵Nitrógeno perdido por lavado en las tres campañas. ⁶Nitrógeno mineralizado, siendo Nmin = Nfinal - Nini + Nexp + Nlix, determinado a base a la disponibilidad de N del tratamiento testigo (Schepers y Meisenger, 1994). ⁷Nitrógeno no recuperado en el balance, siendo Nnrec = Nfert + Nini + Nmin - Nexp - Nfinal - Nlix.

Conclusiones

Se logró cuantificar las pérdidas de nitratos por lavado. Las mismas se incrementaron con la dosis de N (38, 119 y 140 kg N ha⁻¹ para las dosis de 0, 100 y 200 kg N ha⁻¹ año⁻¹, respectivamente), no obstante, las pérdidas no fueron proporcionales (27 y 17 % del N aplicado para las dosis de 100 y 200 kg N ha⁻¹ año⁻¹, respectivamente). No se determinó un único momento de pérdida de NO₃⁻ por lavado a lo largo del año. En la primera campaña, la mayor pérdida se obtuvo luego de la cosecha del cultivo, mientras que en las restantes ocurrieron en los primeros estadios de desarrollo del cultivo de maíz. La concentración de NO₃⁻ en las parcelas fertilizadas fue generalmente superior al nivel permitido para el agua de consumo humano. Se detectaron picos de concentración de NO₃⁻ en los muestreos posteriores a la aplicación de N y los mismos fueron más elevados cuando aumentaron las dosis. El modelo LEACHM predijo en forma aceptable la evolución de la humedad del suelo y el drenaje. Las determinaciones de suelo hasta 1 m de profundidad en los momentos de la siembra y madurez fisiológica del cultivo, detectaron un aumento del contenido de N-NO₃⁻ en la medida que se aumentaron las dosis de fertilizante. El balance simplificado de N sugiere la existencia de otros mecanismos de pérdidas de N, no cuantificados en esta experiencia.

Bibliografía

- Alvarez, R., H. S. Steinbach, C. R. Alvarez y S. Grigera. 2004. Recomendaciones para la fertilización nitrogenada de trigo y maíz en la pampa ondulada. www.inpofos.org. Consultado: 12 de julio de 2004.
- Andrade., F. H., H. E. Echeverría, N. S. González y S. A. Uhart. 2000. Requerimientos de nutrientes minerales. En: Bases para el manejo del maíz, el girasol y la soja. Andrade, F. H. y V. O. Sadras (Eds.). Capítulo 8. Pp 207-233.
- Biggar, J. W. and D. R. Nielsen. 1976. Spatial Variability of the Leaching Characteristics of a field soil. *Water Resour. Res.*, 12:78-84.
- Blake G. R. and K. H. Hartge. 1986. Bulk Density. En: A. Klute (Ed.). *Methods of Soil Analysis, Part 1*. 2nd Ed. Agronomy. 9:363-375.
- Bremner J. M., and Y. C. Mulvaney. 1982. Nitrogen total. En: A.L. Page et al. (Ed.) *Methods of soil analysis. Part 2, Chemical and microbiological properties*. American Society of Agronomy, Madison, WI, pp. 595-624.
- Bryson, D. D. and O. C. Boekman. 1989. Water well methaemoglobinemia and water with less than 22.6 mg NO₃-N/L. In: *Preprints 19th American Chemical Society National Meeting*. Vol 29(1):18-19. Dallas, Texas, USA.
- Chapman H. D. 1965. Cation-exchange capacity. In: C. A. Black et al. (Eds.) *Methods of Soil Analysis. Part 2 Chemical and microbiological properties*. Agron. ASA and SSSA. Madison, Wi. USA. Pp 891-898.
- Costa, J. L., H. Massone, E. Suero, M. Vidal and F. Bedmar. 2002. Nitrate contamination of a rural aquifer and accumulation in the unsaturated zone. *Agricultural Water Management* 1744:1-15.
- Croen, L. A., K. Todoroff and G. M. Shaw. 2001. Maternal Exposure to Nitrate from Drinking Water and Diet and Risk for Neural Tube Defects. *Am. J. Epidemiol.*, 153:325-331.
- Echeverria, H y Bergonzi; R. 1995. Estimación de la mineralización de nitrógeno en suelos del sudeste bonaerense. *Boletín Técnico* 135. Est. Exp. Agrop. INTA Balcarce. 20 p.
- García, F. O., K. P. Fabrizzi, L. Picone y L. Justel. 1999. Volatilización de amonio a partir de fertilizantes nitrogenados aplicados superficialmente bajo siembra directa y labranza convencional en Argentina. En: *Actas 14º Congreso Latinoamericano de la Ciencia del Suelo*. Temuco. Chile. 8 al 12 de noviembre. Pp. 304.
- Green, T. W., Z. Paydar, H. P. Cresswell and R. J. Drinkwater. 1998. Laboratory Outflow Technique for Measurement of Soil Water Diffusivity and Hydraulic Conductivity. Technical Report No. 12/98. CSIRO. 29 pp.
- Hutson, J.L. and R. J. Wagenet. 1992. LEACHM. Leaching Estimation and Chemistry Model: A Process Based Model of Waterband Solute Movement, Transformations, Plant Uptake and Chemical Reactions in the Unsaturated Zone. Version 3. Dep. of Agronomy, Cornell University, Ithaca, New York.

- Kostraba, J. N., E. C. Gay, M. Rewers and R. F. Hamman. 1992. Nitrate Levels in Community Drinking Waters and Risk of IDDM: An Ecological Analysis. *Diabetes Care*, 15: 1505-1508.
- Lord E. I. and M. A. Shepherd. 1993. Developments in the use of porous ceramics cups for measuring nitrate leaching. *Journal of Soil Science* 44:435-449.
- Meisenger, J. J. 1984. Evaluating Plant-Available Nitrogen in Soil-Crop Systems. In: *Nitrogen in Crop Production*. Hauck, R. D. (Ed). ASA, CSSA, SSSA, Madison, Wisconsin, USA. Pp 391-416.
- Moreno, F., J. A. Cayuela, J. E. Fernández, E. Fernández-Roy, J. M. Murillo y F. Cabrera. 1996. Water Balance and Nitrate Leaching in an Irrigated Maize Crop in SW Spain. *Agricultural Water Management*, 32:71-83.
- Oliverio G., F. Segovia y G. López. 2004. Fertilizantes para una Argentina de 100 millones de toneladas. Fundación "Producir Conservando". Buenos Aires, Argentina.
- Paramasivam, S., A. K. Alva, A. Fares and K. S. Sajwan. 2002. Fate of Nitrate and Bromide in an Unsaturated Zone of a Sandy Soil under Citrus Production. *J. Environ. Qual.*, 31:671-681.
- Sainz Rozas, H. R., H. E. Echeverría y L. Picone. 2001. Denitrification in Maize Under No-Tillage: Effect of Nitrogen Rate and Application Time. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65: 1314-1323.
- SAS Institute, Inc. 1985. SAS User's Guide. Statistics Version. 5th ed. SAS Institute, Inc., Cary, NC.
- Sasson A. 1993. La alimentación del hombre del mañana. UNESCO. Reverte S.A.
- Scragg, R. K., M. M. Dorsch, A. J. McMichael and P. A. Baghurst. 1982. Birth Defects and Household Water Supply: Epidemiological Studies in the Mount Gambier Region of South Australian. *Med. J. Australia*, 2:577-579.
- Seffner, W. 1995. Natural Water Contents and endemic goiter. A Review. *Zentralblatt für Hygiene und Umweltmedizin*, 196:381-398.
- Soil Conservation Service. 1972. Soil survey laboratory methods and procedures for collecting soils samples. *Soil Surv. Report*, 1. USDA, Washington (USA).
- Tilman, D., K. G. Cassman, P. A. Matson, R. Naylor, and S. Polasky. 2002. Agricultural Sustainability and Intensive Production Practices. *Nature*, 418:671-676.
- U. S. Environmental Protection Agency. 1995. Drinking water regulations and health advisories. Washington D.C., Office of Water, U. S. Environmental Protection Agency, 11.
- Van de Pol, R. M., P. J. Weirenga and D. R. Nielsen. 1977. Solute Movement in a Field Soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41:10-13.
- van Genuchten, M. Th., F. J. Leij and S. R. Yates. 1991. The RETC Code for Quantifying [the Hydraulic Functions of Unsaturated Soil. U.S. Salinity Laboratory, USDA, Agricultural Research Services, Riverside, California.
- Walkley A. and I. A. Black. 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.* 37:29-37.
- Weisenburger, D. D. 1991. Potential Health Consequences of Ground-water Contamination by Nitrates in Nebraska. *Nato Asi Series*. Vol. G30. Ed. by Bogardi and Kuselka. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

