

Niveles de Cd, Cr, Ni y Pb extraídos mediante Mehlich-3 y DTPA en un suelo agrícola sobre sedimentos cuaternarios

Levels of Cd, Cr, Ni y Pb in a agricultural soil over quaternary sediments extracted by Mehlich-3 and DTPA.

GARCÍA-TOMILLO, A.^{1*}, DAFONTE DAFONTE, J.², PAZ-GONZÁLEZ, A.¹

¹ Centro de Investigaciones Científicas Avanzadas (CICA) - Facultad de Ciencias, grupo AQUATERRA, Universidade da Coruña. Campus Elviña As Carballeiras s/n 15071 A Coruña (España).

² Departamento de Ingeniería Agroforestal, Escuela Politécnica Superior de Lugo. Universidade de Santiago de Compostela, Campus de Lugo, 27002 Lugo (España).

*Contacto: aitor.garcia.tomillo@udc.es

<https://doi.org/10.17979/cadlaxe.2019.41.1.5812>

enviado: 2/1/2019 aceptado 23/10/2019

Abstract

The aim of this study was to determine the concentrations of extractable Cd, Cr, Ni and Pb in soils samples from a 10 ha grassland field at Castro Ribeira de Lea, Lugo (Spain). Eighty soil samples were collected at two layers of the A horizon, from 0 to 20 cm depth and from 20 cm to a variable depth defined by the boundary of the studied surface horizon, which ranged from 25 to 48 cm. Extractions of the studied elements were performed using two

different solutions: Mehlich-3 and DTPA. The Mehlich-3 solution extracted higher concentrations for all the four heavy metals of interest at the two soil depths analyzed. The highest concentration recorded was for $Pb_{Mehlich-3}$ ($3.54 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ at 0 - 20cm and $2.67 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ at >20cm depths). However, mean Ni, Cr, and Cd concentrations extracted with Mehlich 3 were not higher than $0,30 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, while concentrations extracted with DTPA still were smaller, below $0.16 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. The strongest correlations between extractable concentrations of heavy metals and soil general properties were Ni_{DTPA} - pH; $Ni_{Mehlich-3}$ - pH at >20 cm and 0-20 respectively; Ni_{DTPA} - Clay at 0-20cm, $Cr_{Mehlich-3}$ and $Cd_{Mehlich-3}$ - OM at 0-20 cm. Correlations with soil pH were negative, showing increasing extractability with increasing soil acidity. This notwithstanding, in our study case, the concentrations of heavy metals in the studied soil under grassland were far from levels, which are considered could be hazardous for agricultural soils. Thus, the results obtained suggest that the agricultural management (fertilizers, pesticides, etc) was appropriate in this area.

Key Words: Topsoil, Agricultural Soils, Heavy Metal Concentration, Contamination Levels.

Resumen

El objetivo de este estudio fue determinar las concentraciones de Cd, Cr, Ni y Pb extraíbles en un suelo de pradera de 10 ha en Castro Ribeira de Lea, Lugo (España). Se recogieron 80 muestras de suelo en dos capas del horizonte A, de 0 a 20 cm de profundidad y desde 20 cm hasta el límite del horizonte estudiado; que presentó un rango de 25 a 48 cm. Las extracciones se realizaron mediante dos soluciones: Mehlich-3 y DTPA. La solución Mehlich-3 extrajo concentraciones más altas para los cuatro metales pesados en las dos profundidades del suelo muestreadas. La mayor concentración obtenida fue el $Pb_{Mehlich-3}$ ($3,54 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ a 0-20 cm y $2,67 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ a > 20 cm). Las concentraciones medias de Ni, Cr y Cd extraídas con Mehlich-3 no fueron superiores a $0,30 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, en tanto que las concentraciones extraídas con DTPA fueron incluso menores, siendo inferiores a $0,16 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Las correlaciones más fuertes entre los metales pesados y propiedades generales del suelo fueron Ni_{DTPA} - pH; $Ni_{Mehlich-3}$ - pH a >20 cm y 0-20 respectivamente; Ni_{DTPA} - Arcilla a 0-20 cm, $Cr_{Mehlich-3}$ y $Cd_{Mehlich-3}$ - MO a 0-20 cm. Las correlaciones de los metales pesados con el pH del suelo fueron negativas, obteniéndose mayores concentraciones al aumentar la acidez del suelo. Si bien, las concentraciones de metales pesados registrados en la pradera estudiada están por debajo de los niveles considerados peligrosos para suelos agrícolas. Por lo tanto, los resultados obtenidos sugieren que las actividades agrícolas (fertilización, uso de pesticidas, etc.) fueron adecuadas en este área.

Palabras clave: Horizonte Superficial, Suelos de Uso Agrícola, Concentración de Metales Pesados, Umbrales de Contaminación.

INTRODUCCIÓN

Los *elementos traza* y los metales pesados en particular, están presentes en relativamente bajas concentraciones ($< \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) en la corteza terrestre, los suelos y las plantas. Si bien, algunos de ellos son esenciales para el crecimiento y desarrollo de plantas y animales aunque también pueden resultar tóxicos si se superan ciertos umbrales. La presencia de concentraciones nocivas en los suelos es una degradación denominada contaminación. Los *elementos traza* en los suelos pueden ser de origen geogénico o antropogénico. Los *elementos traza* proceden de forma natural de pueden la roca madre, de la actividad volcánica, o bien de la lixiviación de mineralizaciones, relacionados por lo tanto geoquímicamente con el material de partida (LEE et al., 1997). Los *elementos traza* antropogénicos derivan de residuos peligrosos, procedentes de actividades industriales (las áreas altamente industrializadas producen residuos de As, Cd, Cr, Hg, Fe, Ni, Pb y Zn) minería, residuos sólidos urbanos e actividades agrícolas (riego, fertilizantes inorgánicos, pesticidas, estiércol, enmiendas calizas y, sobre todo, lodos residuales de depuradoras). Estos elementos han visto han visto incrementar sus niveles en el suelo a lo largo del siglo XX debido a la acción humana (WHITE, 2000). En general sus concentraciones en el suelo están influenciadas por varios factores: material origen, contenido de materia orgánica, mineralogía, edad del suelo, drenaje, vegetación, entre otros (LEE et al., 1997). La peligrosidad de los contaminantes en los suelos viene dada no sólo por su concentración total, sino especialmente por su disponibilidad. La movilidad de los *elementos traza* depende de su especiación, y también está afectada por di-

versos parámetros geoedáficos como el pH, textura, tipo de arcillas presentes en el suelo, materia orgánica, capacidad de cambio, condiciones redox y salinidad (HUERTOS y BAENA, 2001). La EPA (US Environmental Protection Agency) incluye en la lista de contaminantes prioritarios los siguientes 13 *elementos traza*: antimonio, arsénico, berilio, cadmio, cromo, cobre, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y zinc. Los elementos químicos del suelo se comportan de forma distinta en las áreas de cultivo, existen diferentes factores que lo provocan, siendo el manejo agrícola uno de los destacables. El conocimiento de la variación de los elementos químicos es esencial para el estudio y correcto manejo del suelo agrícola. El objetivo de este estudio es llevar a cabo un estudio estadístico preliminar de los metales pesados **Cd, Cr, Ni y Pb** de una parcela dedicada a pradera.

MATERIAL Y MÉTODOS

Parcela Experimental

La parcela experimental en la que se llevó a cabo el muestreo tiene una superficie de 10 Ha, y está localizada en la finca experimental Gayoso-Castro, en Castro Riberas de Lea, Lugo, España (Figura 1a). Las coordenadas geográficas son latitud $43^{\circ} 16' 14'' \text{N}$ y longitud $7^{\circ} 49' 20'' \text{W}$, con una elevación media de 403 m y una pendiente del 1%. El clima del área de estudio según la clasificación de Köppen es del tipo Csb, clima de transición entre Atlántico y Mediterráneo. Un clima templado-cálido con una estación seca en verano (CASTELAO y DÍAZ FIERROS, 1992). El suelo del área experimental está desarrollado sobre materiales del Cuaternario, ricos en gravas; con una potencia variable de 1,5 m a 2 m. Por

debajo de estos sedimentos materiales arcillosos del Terciario. El suelo del área de estudio tiene un perfil con horizontes Ap-Bw-Btg y presenta características hidromórficas generalizada. Este suelo ha sido clasificado como un Fluvisol úmbrico de acuerdo con la FAO (CASTELAO y DÍAZ FIERROS, 1992). En cuanto a la textura del suelo de las 80 muestras tomadas a profundidad de 0-20 cm 37 resultaron franca y 43 franco-arenosa; en cuanto que para las 80 muestras a profundidad >20 cm, 28 son franca y 42 franco-arenosa. Presenta un pH de 4,40 con un contenido medio de materia orgánica de 65,35 kg·ha⁻¹ en el Horizonte A. El uso de esta parcela durante los 5 años previos al muestreo ha sido como pradera, anteriormente había sido dedicada a cereal. En febrero-marzo se fertiliza con N-P-K (8-24-16) con una dosis anual de 450 kg·ha⁻¹ y en octubre recibe una enmienda caliza de 3.500 kg·ha⁻¹.

Red de muestreo

De acuerdo con las tendencias actuales, se empleó un modelo para optimizar puntos de muestreo a partir de distintas variables, aunque suele utilizarse con frecuencia la conductividad eléctrica del suelo (CE_a). La CE_a fue determinada mediante un equipo de inducción electromagnética EM38-DD (GEONICS LIMITED, 2005). El aparato está compuesto por dos unidades de lectura, una en la posición horizontal (CE_{aH}) y otra en la posición vertical (CE_{aV}), cuya curva de respuesta relativa demuestra una mayor sensibilidad del aparato hasta 0,4 m en el dipolo horizontal y de 1,5 m en el dipolo vertical (McNEILL, 1980; GEONICS LIMITED, 2005). Se tomaron en total 9.581 medidas de CE_a en continuo a lo largo de un transecto de 370,36 m corrigiéndose la deriva considerándola lineal con el tiempo. Utilizando

los valores de CE_a, mediante el software ESAP 2.35 (Electrical Conductivity or Salinity, Sampling, Assessment and Prediction) (LESCH et al., 2000) se determinaron los 80 puntos de muestreo optimizado de la parcela (Figura 1b) en los cuales fueron muestreados los metales pesados. El software ESAP-RSSD permite la determinación de 6, 12 y 20 nuevos puntos de muestreo optimizados. De esta manera, el área de estudio fue dividida en 4 sub-áreas escogiendo el software ESAP-RSSD 20 puntos de cada una para lograr los 80 puntos de muestreo deseados. Una vez determinados los puntos optimizados de muestreo, se tomaron 80 muestras de suelo 0 a 20 cm y otras 80 de >20 cm en el Horizonte A para su posterior análisis químico y determinación de los metales pesados. La profundidad del horizonte A presenta gran variabilidad; de las 80 muestras tomadas a profundidad >20 cm: 12 de ellas llegaron a una profundidad de 40-48 cm, 39 de 34-39 cm, 21 de 30-33 cm y 8 de 25,5-29,5 cm.

Análisis Químico

El análisis de los metales pesados (Cd, Cr, Ni y Pb) se llevó a cabo mediante dos tipos de extracción; la solución ácida Mehlich-3 y con el agente quelante DTPA (CARIDAD CANCELA et al., 2002; VIDAL VÁZQUEZ et al., 2006).

Mehlich-3

La extracción y determinación de los metales pesados por este procedimiento es aplicable en un amplio rango de pH, de ácido a básico (SPAC, 1992). Para preparar dicha solución (MEHLICH, 1984) se emplearon como reactivos el nitrato amónico (NH₄NO₃), el fluoruro de amonio (NH₄F), el ácido nítrico (HNO₃), el ácido acético glacial (CH₃COOH) y el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). Los metales fue-

ron extraídos por medio del NH_4 y del agente quelante EDTA.

DTPA

El método DTPA (ácido dietilenotriaminopentaacético) está entre los más eficaces para evaluar la disponibilidad de los metales pesados en muestras de suelos debido a que resulta un método económico, reproducible, fácilmente adaptable a las operaciones rutinarias del laboratorio y, además de ello, los procedimientos para la preparación y extracción de las muestras están estandarizados (SOLTANPOUR et al., 1976). El principio del método usando la solución de DTPA pH 7.3 desarrollado por LINDSAY y NORWELL (1978), es la complejación de los metales. El agente quelante reacciona con los iones libres de los metales en solución, formando complejos solubles, lo que resulta en una reducción de la actividad de los metales libres en solución. En respuesta, los iones son desorbidos de la superficie del suelo o se disuelven de la fase sólida para reabastecer a la solución del suelo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se muestra la estadística correspondiente a las 80 muestras de los metales pesados estudiados extraídos mediante el reactivo Mehlich-3 y por el DTPA para las profundidades Horizonte A, 0-20 cm y >20 cm.

A la profundidad 0-20 cm, el Cd presenta unos coeficientes de variación similares para las dos extracciones, 25,70% para el Mehlich-3 y 24,30% para DTPA (Tabla 1). El Cr presenta valores más dispares comparando las dos extracciones; un coeficiente de variación de 28,80% para Mehlich-3, mientras que en la extracción por DTPA presenta un coeficiente de variación de 135%, siendo

este el más alto de todos los metales pesados estudiados. El Ni es elemento que tiene menores coeficientes de variación, 21,95% para la extracción con Mehlich-3 y 24,41% en la extracción mediante DTPA (Tabla 1). Por último el Pb tiene unos coeficientes de variación de 25,85% para Mehlich-3 y 37,23% para DTPA. El orden creciente de los coeficientes de variación sería el siguiente: Extracción por Mehlich-3: $\text{Ni} < \text{Cd} < \text{Pb} < \text{Cr}$, extracción por DTPA: $\text{Cd} < \text{Ni} < \text{Pb} < \text{Cr}$. A la profundidad >20 cm, el Cd presenta unos coeficientes de variación similares para las dos extracciones y también a las obtenidas en la profundidad 0-20 cm; 21% para el Mehlich-3 y 26,17% para DTPA. El Cr se comporta como en la profundidad 0-20 cm con valores muy distintos comparando las dos extracciones; un CV de 25,36% para Mehlich-3, mientras que en la extracción por DTPA presenta un CV de 142,24%. El Ni tiene un CV de 23,76% en el caso de la extracción de Mehlich-3 y de 31,04% en el obtenido por DTPA (Tabla 1). Se comporta de manera similar a como lo hacía el Ni en la profundidad 0-20 cm. El Pb tiene unos coeficientes de variación superiores de 36% para Pb obtenido por Mehlich-3 y de 28,56% para la extracción por DTPA; en este caso el coeficiente de variación de la extracción por Mehlich-3 aumenta considerablemente en profundidad (de 25,85% a 0-20 cm y 36% a la profundidad <20 cm) y por el contrario disminuye de manera notable (de 37,23% a 0-20 cm a 28,59 a <20 cm) en el Pb extraído mediante DTPA. El orden creciente de los coeficientes de variación sería el siguiente: Extracción por Mehlich-3: $\text{Cd} < \text{Ni} < \text{Cr} < \text{Pb}$, extracción por DTPA: $\text{Cd} < \text{Ni} < \text{Pb} < \text{Cr}$. Los coeficientes de variación pueden darnos una primera aproximación de la variabilidad de los datos, de acuerdo a lo establecido por

GOMES (1984) y CAMBARDELLA et al. (1994) podemos considerar una variabilidad media para el caso del Cd, Ni y Pb, mientras que el Cr presenta una alta variabilidad.

Mediante la extracción por Mehlich-3 las cantidades obtenidas son mayores para los cuatro metales que las cantidades obtenidas por DTPA. Esto se atribuye al hecho de que la solución Mehlich-3 contiene compuestos de naturaleza ácida así como un quelato, por lo que debería ser capaz de solubilizar una mayor cantidad de metales, dado que extrae no solo las formas más solubles sino las retenidas con más energía en los coloides del suelo. Las concentraciones de Cd varían en cierta medida en función del método de extracción, a la profundidad 0-20 cm, el Cd presenta un contenido medio $0,06 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ extraído con Mehlich-3 y $0,04 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ extraído con DTPA, siendo los intervalos entre $0,03 - 0,09 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ en la extracción por Mehlich-3 y entre $0,02 - 0,07 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ en la extracción por DTPA. Si tenemos en cuenta los datos obtenidos a profundidad $>20 \text{ cm}$ se observa que el $\text{Cd}_{\text{Mehlich-3}}$ tiene una concentración media de $0,05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ con un rango de entre $0,03 - 0,09 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; mientras que el Cd_{DTPA} presenta una concentración media de $0,03 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ siendo el intervalo entre $0,01 - 0,05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Los niveles de Cd pueden considerarse adecuados para el suelo agrícola, BOWIE y THORNTON (1985) consideran valores anómalos de Cd los que se sitúan por encima de $30 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, si bien para suelos agrícolas con pH inferior a 7, el valor máximo aceptado sería de $2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (AGUILAR et al., 1999) dado que en suelos de pH 4,5 - 5,5 es donde el Cd tiene una mayor movilidad (KABATA PENDIAS, 2011).

A la profundidad 0-20 cm, el $\text{Cr}_{\text{Mehlich-3}}$ posee un valor medio de $0,33 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, oscilando entre $0,19 - 0,59 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; y en el caso

del Cr_{DTPA} , el valor medio es de $0,04 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, sin embargo presenta un amplio rango, $0,01 - 0,27 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. En la profundidad $>20 \text{ cm}$, el $\text{Cr}_{\text{Mehlich-3}}$ presenta una concentración media de $0,52 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ oscilando las concentraciones entre de $0,05 - 0,95 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. En el caso de la extracción por DTPA la concentración media es $0,031 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, también con un amplísimo rango (como sucedía en la profundidad 0-20 cm), entre $0,01 - 0,23 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. En el caso del Cr se hace patente que el extractor Mehlich-3 ha sido capaz de obtener una cantidad considerablemente mayor de Cr que el DTPA, por las razones anteriormente comentadas. De acuerdo con AGUILAR et al. 1999, se puede considerar que la parcela objeto de estudio no está en riesgo como suelo agrícola, puesto que el Cr extraído se sitúa por debajo del umbral de $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ recomendado.

En la profundidad 0-20 cm se encontró que el $\text{Ni}_{\text{Mehlich-3}}$ muestra unas concentraciones medias de $0,30 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ y un intervalo de $0,16 - 0,56 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; mientras que el Ni_{DTPA} presentó un valor medio de $0,16 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ y un intervalo de $0,07 - 0,26 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. A la profundidad $>20 \text{ cm}$ los valores obtenidos son muy similares, el $\text{Ni}_{\text{Mehlich-3}}$ con un valor medio de $0,30 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ y un intervalo de $0,16 - 0,59 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ y el Ni_{DTPA} un valor medio de $0,15$ y un intervalo de $0,06 - 0,32 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Estos valores están por debajo a los recomendados para suelos agrícolas (AGUILAR et al., 1999, KABATA PENDIAS, 2011). El factor que más afecta al comportamiento del Ni en el suelo es el pH, siendo el contenido en arcilla, Fe y Mn secundarios (MA y HOODA, 2010). Así, la movilidad del Ni en suelo se ve incrementada cuando el pH y la Capacidad de Intercambio Catiónico disminuyen (Mc GRATH, 1995). En el caso de la parcela de estudio, aunque el pH es muy áci-

do, los bajos niveles de Ni hacen que su toxicidad no presente un riesgo para las plantas.

El Pb fue el metal pesado extraído en mayor cantidad en la parcela objeto de estudio. A la profundidad 0-20 cm presentó una concentración media de $Pb_{Mehlich-3}$ de $3,54 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ con un intervalo $1,73 - 7,29 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ y concentración media de Pb_{DTPA} de $2,23 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ con un intervalo de $1,43 - 7,75 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Las concentraciones medias de Pb a la profundidad $>20 \text{ cm}$ fueron $2,67 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ y un intervalo de $1,02 - 4,67 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ en el caso del $Pb_{Mehlich-3}$ y una concentración media de $2,33 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ con un intervalo de $1,36 - 4,34 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. KABATA PENDIAS (2011) señala la complejidad de conocer el nivel de Pb tóxico para las plantas debido a la dificultad de conocer el Pb disponible para las mismas, indicando niveles que otros autores como han considerado peligrosos, $70 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para DAVIES (1977) o $60 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para JIN et al. (2005). AGUILAR et al. (1999) sugieren que para pH menores de 7 la concentración máxima admitida es de $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ en suelos dedicados a la agricultura. Para cualquiera de los casos las concentraciones obtenidas en la parcela estudiada no se considerarían tóxicas.

Las correlaciones de los metales pesados con las propiedades generales a la profundidad 0-20 cm, se muestran en la Tabla 2 siendo más numerosas las correlaciones en el caso de los metales pesados extraídos mediante Mehlich-3.

El $Cd_{Mehlich-3}$ presenta dos correlaciones lineales altamente significativas y de sentido negativo, con el pH y la materia orgánica (MO), con unos coeficientes de correlación $r=-0,37$ y $r=-0,42$ respectivamente. Además el $Cd_{Mehlich-3}$ presenta otras dos correlaciones significativas, negativas y débiles con la arena ($r=-0,12$) y significativa positiva

con la arcilla con ($r=0,25$). El Cd_{DTPA} , tiene tres correlaciones lineales con las propiedades generales, siendo estas significativas, y débiles; de signo negativo con la materia orgánica y la arena ($r=-0,23$ y $r=-0,22$, respectivamente) y otra de signo positivo con la arcilla, con un coeficiente de correlación $r=0,29$. Las correlaciones positivas con la arcillas en ambas extracciones va en consonancia con lo que señala KABATA PENDIAS (2011) donde la textura es un factor de importante influencia en el contenido de Cd en el suelo, de forma que el Cd aumenta cuando lo hace el contenido de arcilla, y además la absorción por parte de las arcillas es el proceso dominante en la fijación de Cd.

El $Cr_{Mehlich-3}$ presenta tres correlaciones lineales altamente significativas y de sentido negativo, con el pH, la MO y el limo, con unos coeficientes de correlación moderados, $r=-0,39$, $r=-0,44$ y $r=-0,38$ respectivamente; y presenta una correlación lineal de sentido positivo altamente significativa de $r=0,27$ con la arena. Además, se correlaciona linealmente con la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de forma solamente significativa, de sentido positivo, con un coeficiente de correlación $r=0,25$. Por otra parte, el Cr_{DTPA} presenta una correlación significativa, de sentido negativo y débil ($r=-0,29$) con la arcilla.

El $Ni_{Mehlich-3}$ tiene tres correlaciones lineales altamente significativas y una significativa con las propiedades generales. De esas tres primeras correlaciones dos son de sentido negativo, con el pH, con un $r=-0,51$ y con la MO cuyo coeficiente de correlación es $r=-0,38$. La otra correlación de alta significación y sentido positivo es con la CIC, siendo está débil ($r=0,30$). Además se observa una correlación significativa es con la arcilla, siendo de sentido positivo ($r=0,25$).

El Ni_{DTPA} tiene una correlación de alta significación y positiva con la arcilla, con un $r=0,45$; y una correlación de alta significación y negativa con la arena ($r=-0,34$). Como antes se había indicado, la arcilla es uno de los factores más influyentes del comportamiento del Ni en el suelo (MA y HOO-DA, 2010).

Por último el Pb es el elemento que menos correlaciones tiene con las propiedades generales; no presentando ninguna el Pb_{DTPA} . El $Pb_{Mehlich-3}$ tiene una única correlación lineal de alta significación (negativa), con la arena ($r=-0,29$); y dos correlaciones significativas (positivas ambas), con el limo y la arcilla, siendo sus coeficientes de correlación $r=0,28$ y $r=0,24$ respectivamente.

Las correlaciones de los metales pesados con las propiedades generales a la profundidad >20 cm, se muestran en la Tabla 3 siendo al igual que ocurría a profundidad 0-20 cm más numerosas las correlaciones en el caso de los metales pesados extraídos mediante Mehlich-3. Sin embargo, a la profundidad de muestreo >20 cm las relaciones entre los metales pesados y las propiedades generales del suelo son mucho menos numerosas, más débiles y menos significativas como norma general que en la capa más superficial. Es destacable, el caso de la materia orgánica (MO) y las fracciones granulométricas; siendo en la profundidad 0-20 cm numerosas y en la profundidad >20 cm siguientes muy escasas. Las únicas correlaciones lineales altamente significativas aparecen en el caso del pH. El $Ni_{Mehlich-3}$ y el Ni_{DTPA} presentan unos coeficientes de correlación $r=-0,31$ y $r=-0,54$ respectivamente; mientras los coeficientes de correlación para $Pb_{Mehlich-3}$ y el Pb_{DTPA} son similares, $r=-0,31$ y $r=-0,33$.

Las correlaciones negativas observadas a ambas profundidades de los metales pe-

sados ($Cd_{Mehlich-3}$, $Cr_{Mehlich-3}$, $Ni_{Mehlich-3}$ a la profundidad 0-20 cm; $Ni_{Mehlich-3}$, Ni_{DTPA} , $Pb_{Mehlich-3}$, Pb_{DTPA} a la profundidad >20 cm) y el pH eran esperadas debido a que como norma general a menores niveles de pH la disponibilidad de los metales pesados es mayor (ALLOWAY, 1995).

CONCLUSIONES

La solución Mehlich-3 gracias sus compuestos de naturaleza ácida fue capaz extraer mayores cantidades de los 4 elementos estudiados (Cd, Cr, Ni y Pb) a las dos profundidades muestreadas (0-20 cm y >20 cm), esto tiene su importancia en que fue capaz de extraer formas las formas más retenidas por los coloides, las cuales en principio no son asimilables por las plantas, pero que podrían sufrir distintos procesos o acciones (naturales o antropogénicos) que pudieran hacerlos más solubles y por lo tanto hacerlos disponibles.

Los metales pesados presentaron correlaciones negativas con pH, confirmando que a menores pH se encuentran más disponibles, si bien las concentraciones de los mismos obtenidos por una u otra extracción están por debajo del umbral de riesgo para suelos agrícolas en suelos ácidos, con lo cual no parece que se hayan producido actividades antrópicas que pudieran contaminar el suelo (aplicación de fertilizantes, abonos, etc.).

REFERENCIAS

AGUILAR J., DORRONSORO C., GALÁN E., GÓMEZ ARIZA J.L. 1999. Los criterios y estándares para declarar un suelo como contaminado en Andalucía y la metodología y técnica de toma de

- muestras y análisis para su investigación. Investigación y Desarrollo Medioambiental en Andalucía. OTRI. Universidad de Sevilla, pp 61-64.
- ALLOWAY B.J. 1995. Heavy metals in soils. Blackie Academic and Professional. Chapman & Hall. Glasgow. 368 pp.
- BOWIE S.H.U., THORNTON I. 1985. Environmental Geochemistry and Health. Kluwer. Academic Publ. Hingham. M.A.
- CAMBARDELLA C.A., MOORMAN T.B., NOVAK J.M., PARKIN T.B., KARLEN D.L. TURCO R.F., KONOPKA A.E. 1994. Field-scale variability of soil properties in central Iowa soils. *Soil. Sci. Am. J.*, 58(5):1501-1511.
- CARIDAD CANCELA R. 2002. Contenido de macro-micronutrientes, metales pesados y otros elementos en suelos naturales de São Paulo (Brasil) y Galicia (España). Tesis Doctoral, Universidad de A Coruña (UDC) España. 573p.
- CASTELAO A., DIAZ-FIERROS F. 1992. *Os solos de Terra Chá*. Tipos, xénese e aproveitamento. Publ. Diputación Provincial de Lugo, 166 p, 1992.
- DAVIES B. E. 1977. Heavy metal pollution of British agricultural soils with special reference to the role of lead and copper mining, in Proc. Int. Semin. on Soil Environment and Fertility Management in Intensive Agriculture, Tokyo, 394.
- GALÁN HUERTOS E. y ROMERO BAE-NA A. 2008: Contaminación de Suelos por Metales Pesados, *Macla* 10, p. 48-60.
- GEONICS (2005). EMD38-DD. Ground Conductivity Meter-Dual Dipole Version. Ontario, 34 pp.
- GOMES F.P. 1984. A estatística moderna na pesquisa agropecuária. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato. 160pp.
- JIN C.W. ZHENG S.J., HE Y., F. 2005. Lead contamination in the garden soils and factors affecting its bioavailability. *Chemosphere* 59:1151-1159.
- KABATA-PENDIAS A. 2011. Trace Elements in Soils and Plants. (4rd edition) CRC Press. Boca Ratón, Florida, EEUU 432 p.
- LEE B.D., CARTER B.J., BASTA N.T. 1997. Weaver B. Factors influencing heavy metal distribution in six Oklahoma benchmark soils. *Soil Sci.Soc.Am.J.* 61, 218-223.
- LESCH S.M., RHOADES J.D., CORWIN D.L. 2000. The ESAP Version 2.01r user manual and tutorial guide. Research Report v.146. George E. Brown Jr., Salinity Laboratory, Riverside, CA, 153 pp.
- LINDSAY W.L., NORWELL W.A. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper,. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42: 421-428.
- MA. Y., HOODA. P.S. 2010. Chromium, nickel and cobalt. Trace Elements in Soils (2010), pp. 461-479
- Mc GRATH S.P. 1995. Chromium and nickel. In: Alloway, B.J., Ed., *Heavy Metals in Soils*. Blackie Academic & Professional Press, London, 152-178.
- McNEILL J.D. 1980. Electrical conductivity of soils and rocks. Technical Note, TN-5, Geonics Ltda, Ontario, 22 pp.
- SOLTANPOUR P.N., KHAN A. & LINDSAY, W.L. (1976). Factors affecting DTPA-extractable Zn, Fe, Mn and Cu from soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 7(9):797-821.
- VIDAL VÁZQUEZ E., CARIDAD-CANCELA R., TABOADA-CASTRO M.M., PAZ-GONZÁLEZ A., DE ABREU C.A. 2005. Trace elements extracted by DTPA and Mehlich-3 from

agricultural soils with and without compost additions. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 36, 4-6:712-727.

WHITE R.E. 2000 . Principles and practice of soil science. The soil science. The soils a natural resource. *Blackwell Science*. 348 pp.

Metal	Unidades	N	Media	Mediana	Moda	σ	Asimetría	Curtosis	Min	Max	C.V.
0-20 cm											
MEHLICH-3											
Cd	mg/kg	80	0,06	0,06	0,05	0,01	0,52	-0,06	0,03	0,09	25,70
Cr	mg/kg	80	0,33	0,30	0,30	0,10	1,10	0,48	0,19	0,59	28,80
Ni	mg/kg	80	0,30	0,28	0,26	0,06	1,37	3,15	0,16	0,56	21,95
Pb	mg/kg	80	3,54	3,42	3,70	0,92	1,62	4,84	1,73	7,29	25,85
DTPA											
Cd	mg/kg	80	0,04	0,04	0,03	0,01	0,74	0,09	0,02	0,07	24,30
Cr	mg/kg	80	0,04	0,01	0,01	0,05	2,57	7,79	0,01	0,27	135,01
Ni	mg/kg	80	0,16	0,16	0,16	0,04	0,03	0,34	0,07	0,26	24,41
Pb	mg/kg	80	2,23	2,08	2,08	0,83	4,27	25,16	1,43	7,75	37,23
> 20 cm											
MEHLICH-3											
Cd	mg/kg	80	0,05	0,05	0,05	0,01	0,73	1,73	0,03	0,09	21,00
Cr	mg/kg	80	0,52	0,52	0,52	0,13	0,16	2,95	0,05	0,95	25,36
Ni	mg/kg	80	0,30	0,29	0,28	0,07	1,01	2,86	0,16	0,59	23,76
Pb	mg/kg	80	2,67	2,78	1,78	0,96	0,02	-1,12	1,02	4,67	36,00
DTPA											
Cd	mg/kg	80	0,03	0,03	0,03	0,01	-0,01	0,16	0,01	0,05	26,19
Cr	mg/kg	80	0,03	0,01	0,01	0,04	2,86	8,53	0,01	0,23	142,24
Ni	mg/kg	80	0,15	0,15	0,15	0,05	1,01	1,40	0,06	0,32	31,04
Pb	mg/kg	80	2,33	2,23	2,08	0,67	0,86	0,40	1,36	4,34	28,59

Tabla 1. Resultados estadísticos de los elementos extraídos a las profundidades 0-20cm y >20cm (N=número de muestras; Media, Mediana, Moda, σ =desviación típica; Asimetría, Curtosis, Min=Mínimo, Max=Máximo, C.V= coeficiente de variación).

Elemento/Propiedad	pH	MO	CIC	Arena	Limo	Arcilla
Cd(Mehlich-3)	-0.37**	-0.42**		-0.12*		0.25*
Cr(Mehlich-3)	-0.39**	-0.44**	0.25*	0.27**	-0.38**	
Ni(Mehlich-3)	-0.51**	-0.38**	0.30**			0.25*
Pb(Mehlich-3)				-0.29**	0.28*	0.24*
Cd (DTPA)		-0.23*		-0.22*		0.29*
Cr(DTPA)						-0.29*
Ni(DTPA)				-0.34**		0.45**
Pb(DTPA)						

Tabla 2. Matriz de correlación entre los metales pesados (extraídos con Mehlich-3 y con DTPA) y las propiedades generales a la profundidad 0-20 cm. (* nivel de significación para $p < 0.05$; ** nivel de significación para $p < 0.01$).

Elemento/Propiedad	pH	MO	CIC	Arena	Limo	Arcilla
Cd(Mehlich-3)			0.24*			
Cr(Mehlich-3)	0.23*	0.27*				
Ni(Mehlich-3)	-0.31**					
Pb(Mehlich-3)	-0.31**			-0.22*		
Cd (DTPA)						
Cr(DTPA)						
Ni(DTPA)	-0.54**			-0.23*		0.25*
Pb(DTPA)	-0.33**					

Tabla3. Matriz de correlación entre los metales pesados (extraídos con Mehlich-3 y con DTPA) y las propiedades generales a la profundidad > 20 cm (* nivel de significación para $p < 0.05$; ** nivel de significación para $p < 0.01$).

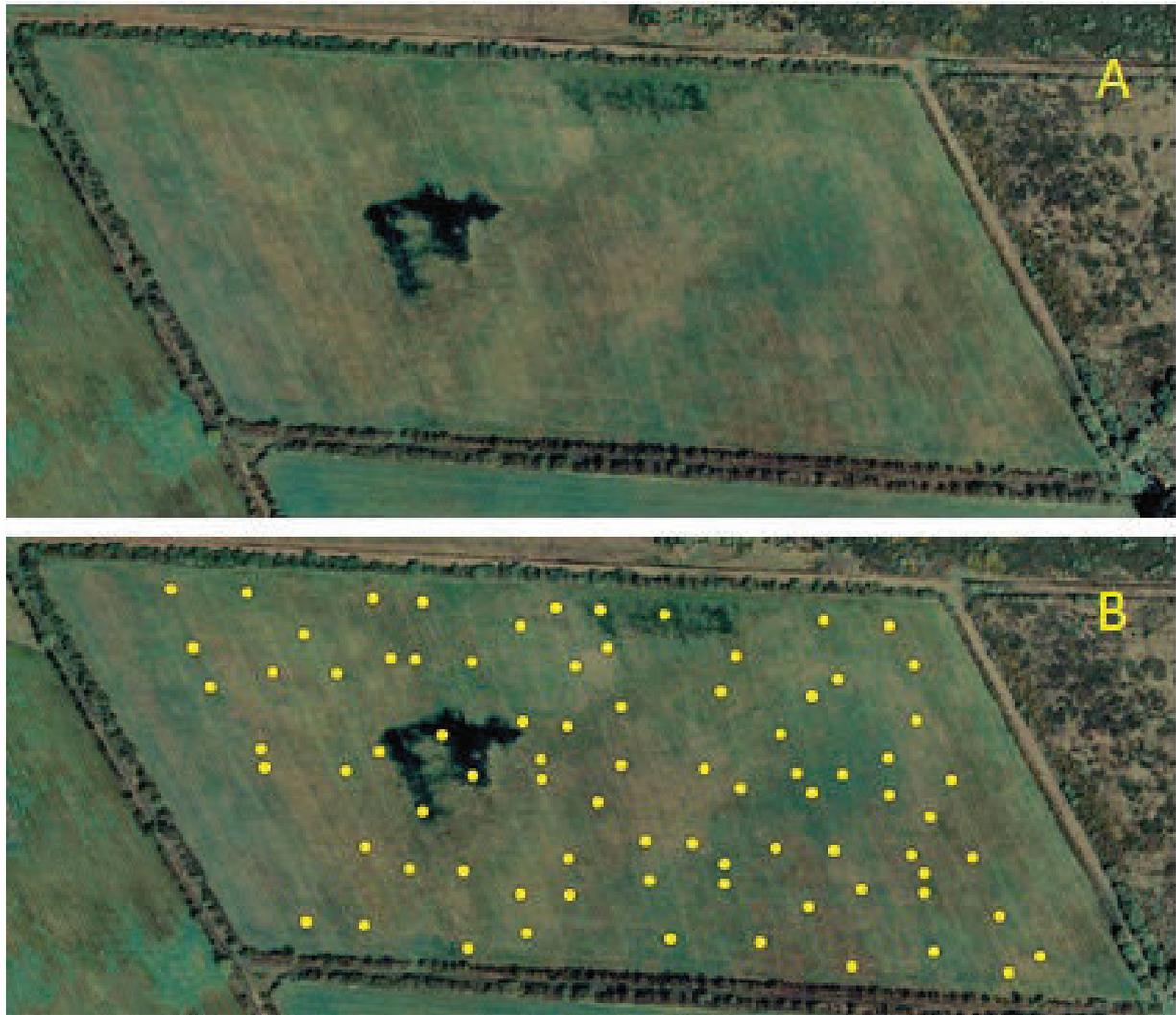


Fig. 1. A- Ortofotografía de la parcela estudiada B- Esquema del muestreo optimizado (80 puntos).